

SÉRIE A, N° 3496
N° D'ORDRE : 4368

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Micheline PROD'HOMME née CHEVALIER

**1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la viscosité
des verres.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. WYART

Président

LUCAS R. }

ARNULF }

Examineurs

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1960

SÉRIE A, N° 3496

N° D'ORDRE : 4368

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Micheline PROD'HOMME née CHEVALIER

**1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la viscosité
des verres.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. WYART	<i>Président</i>
LUCAS R.	} <i>Examineurs</i>
ARNULF	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MARÉCHAL T	Optique théor. et appliquée.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	KIRRMANN T	Théories chimiques.
PRENANT T	T	Anatomie et histologie comparées.	CHADEFAUD T	Botanique.
PÉRÈS T	T	Mécanique des fluides et applications.	M ^{lle} LE BRETON .. T	Physiologie générale.
BARRABE T	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	SALEM T	Mathématiques générales.
BOURCART T	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LELONG T	Mathématiques générales.
PLANTEFOL T	T	Botanique.	DEVILLERS T	Anat. et histol. comparées.
GRASSÉ T	T	Evolution des êtres organisés.	EHRESMANN T	Topologie algébrique.
PREVOST T	T	Chimie organique.	FRANÇON T	Physique (S. P. C. N.).
BOULIGAND T	T	Application de l'analyse à la géométrie.	GLANGEAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.
CHAUDRON T	T	Chimie appliquée.	GODEMENT T	Mathématiques (M. G. P.).
WYART T	T	Minéralogie.	PISOT T	Technique mathématique de la Physique.
TEISSIER T	T	Zoologie.	ROCH E. T	Géologie.
MANGENOT T	T	Biologie végétale.	SCHATZMAN T	Astrophysique.
AUGER P. T	T	Physique quan. et relativité.	TERMIER T	Paléont. stratigraphique.
MONNIER T	T	Physiologie générale.	ZAMANSKY T	Mathématiques générales.
PIVETEAU T	T	Paléontologie.	LENNUYER T	Physique (M. G. P.).
ROCARD T	T	Physique (E. N. S.).	RIZET T	Génétique.
CARTAN H. T	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROUTHIER T	Géologie appliquée.
LAFFITTE T	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT T	Relativité.
FAVARD T	T	Géométrie supérieure.	DIXMIER T	Mathématiques (M. P. C.).
COULOMB T	T	Physique du Globe.	SOUGHAY T	Chimie générale.
M ^{lle} COUSIN T	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	AIGRAIN T	Electrotechnique générale.
CHRÉTIEN T	T	Chimie minérale.	BRUSSET T	Chimie minérale.
DRACH P. T	T	Zoologie.	LEVY M. T	Physique théorique des hautes énergies.
KASTLER T	T	Physique (E. N. S.).	M ^{me} CHAIX T	Chimie biologique.
EPHRUSSI T	T	Génétique.	M ^{me} HUREL-PY ... T	Biologie végétale (P. C. B.).
WURMSER T	T	Biologie physico-chimique.	PIAUX T	Chimie (M. P. C.).
RIVIÈRE T	T	Géologie (S. P. C. N.).	BRUN T	Mécanique expér. des fluides.
GAUTHERET T	T	Biologie végétale (P. C. B.).	LÉDERER T	Chimie biologique.
LUCAS T	T	Recherches physiques.	M ^{me} DUBREIL T	Mathématiques.
THOMAS A. T	T	Biologie cellulaire.	M ^{me} LELONG T	Mathématiques (E. N. S.).
ARNULF T	T	Optique appliquée.	BELLAIR T	Géologie (S. P. C. N.).
MORAND M. T	T	Enseignement de Physique.	COTTE T	Physique (Orsay).
SOLEILLET T	T	Physique (P. C. B.).	DUBOIS J. E. T	Chimie organique.
FORTIER T	T	Mécanique expér. des fluides.	LAMOTTE T	Zoologie (E. N. S.).
DANJON T	T	Astronomie.	MICHEL André... T	Chimie (S. P. C. N.).
PETIT T	T	Biologie maritime.	OLMER T	Energetique générale.
QUENEY T	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	ROUAULT T	Physique générale.
GALLIEN T	T	Embryologie.	GAUTHIER T	Mécanique appliquée.
EICHORN T	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BARCHEWITZ T	Chimie physique.
DE CUGNAC T	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BROSSEL T	Physique atomique.
M ^{lle} CAUCHOIS ... T	T	Chimie physique.	BUSER T	Physiologie comparée.
THELLIER T	T	Physique du Globe.	CAMUS T	Physiologie végétale (3 ^e cycl.).
L'HÉRITIER T	T	Génétique.	CASTAING T	Physique générale.
GRIVET T	T	Radioélectricité.	CUENIN T	Minéralogie et cristallographie.
PONCIN T	T	Mécanique générale.	MOYSE T	Physiologie végétale (Orsay).
DUBREIL T	T	Arithmétique et théorie des nombres.	PANNETIER T	Chimie (S. P. C. N.).
QUELET T	T	Chimie organique.	POSSOMPS T	Zoologie.
CAGNIARD T	T	Géophysique appliquée.	PULLMAN T	Chimie théorique.
CHAMPETIER T	T	Chimie macromoléculaire.	TEILLAC T	Physique nucléaire et radio-activité.
CUVILLIER T	T	Micropaléontologie.	TONNELAT T	Biologie physico-chimique.
JUNG T	T	Pétrographie.	VILLE T	Econométrie.
TRILLAT T	T	Microscopie et diffraction électronique.	WILLEMART T	Chimie (P. C. B.).
WIEMANN T	T	Chimie organ. et structurale.	DODÉ T	Chimie (S. P. C. N.) (Orsay).
JACQUINOT T	T	Spectroscopie et physique céleste.	FREYMANN T	Physique générale.
VASSY T	T	Physique de l'atmosphère.	GUINOCRET T	Biologie végétale (Orsay).
DESTOUCHES T	T	Théories physiques.	ROLLET T	Chimie (P. C. B.).
PRUVOST M. T	T	Géologie.	M ^{lle} JOSIEN T	Chimie (P. C. B.).
AMIEL T	T	Chimie générale.	CHEVALEY T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
HOCART T	T	Minéralogie.	ARNOULT T	Électronique.
J.-P. MATHIEU ... T	T	Physique (option) (Orsay).	CHAPELLE T	Physique (M. P. C.) (Orsay).
COUTEAUX T	T	Biologie animale (P. C. B.).	DELANGE T	Mathématiques (Orsay).
MAY T	T	Zoologie (Orsay).	DENY T	Mathématiques (M. G. P.).
CHOQUET T	T	Théorie des fonctions et topologie.	GERMAIN T	Méc. théor. des fluides.
FELDMANN T	T	Biologie végétale marine.	LUCAS G. T	Géologie.
GUINIER T	T	Physique des solides.	ALLARD T	Chimie physique.
JOST T	T	Physiologie comparée.	BERTHELOT T	Physique nucléaire et Radio-activité.
FORTET T	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	BRICARD T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
SCHWARTZ T	T	Calcul différentiel et intégral.	M ^{me} ALBE-FESSARD	Psychophysique.
CHOUARD T	T	Physiologie végétale.	FRIEDEL T	Physique des Solides.
MALAVARD T	T	Aviation.	JULIA M. T	Étude des molécules organiques complexes.
BRELOT T	T	Calcul différentiel.	LENDER T	Biologie animale (S. P. C. N.) Orsay.
NONMANT T	T	Synthèse organique.	MAGAT T	Physicochimie des rayonnements.
BENARD T	T	Chimie minérale.	M ^{lle} QUINTIN ... T	Électrochimie.
BUVAT T	T	Botanique (E. N. S.).	MONOT T	Chimie du métabolisme.
DUGUÉ T	T	Statistiques mathématiques.	BENOIT T	Physiologie animale.
GÉLOSO T	T	Chimie (S. P. C. N.).	DE POSSEL T	Analyse numérique.
SOULAIRAC T	T	Psychophysologie.	CHARLOT T	Chimie analytique.
ULRICH T	T	Physiologie végétale.	HAISINSKY T	Radiochimie.
			LEMÉE T	Physiologie BMPV.
			GUÉRIN T	Chimie MPC.

Secrétaire Général C. MONIER.

A MES MAITRES

MONSIEUR PIERRE FLEURY
Directeur Général de l'Institut d'Optique

MONSIEUR ALBERT ARNULF
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

MADAME ANIUTA WINTER-KLEIN
Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

Hommage de ma profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MON MARI

A MES ENFANTS

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

I. Généralités

1. Etat vitreux. Domaine de transformation	2
2. Définition de la viscosité	3
3. Rôle fondamental de la viscosité	3
4. Méthode expérimentale	3
1. Principe	4
2. Description de l'appareil	4
3. Conduite des expériences	5
4. Précision	6
5. Mesures à température ambiante	6

II. Viscosité des verres en fonction de la température

1. Facteurs structuraux influençant la viscosité	7
2. Verres étudiés	7
1. Verres d'optique	7
2. Verres simples	8
3. Résultats expérimentaux	8
1. Verres d'optique	8
2. Verres simples	9
3. Mesures à température ambiante	12
4. Aspect général de l'évolution thermique de la viscosité	13
5. Influence de la composition sur la viscosité	13
1. Silice	14
2. Verres à base de silice	15
3. Verre de phosphate	15
4. Anhydride borique	16
5. Sulfure et séléniure d'arsenic	17
6. Glycérol	17
6. Energie d'activation de la viscosité	18
1. Calcul	18
2. Interprétation des résultats	20
7. Evolution comparée de la viscosité des différents verres	21
8. Conclusion	22

III. Influence du temps sur la viscosité

1. Introduction	22
2. Méthode expérimentale	22
3. Etude détaillée d'un borosilicate-crown	23
1. Etats thermiques initiaux identiques	23
2. Etats thermiques initiaux différents	25
4. Etude complémentaire de certains verres	26
1. Crown ordinaire	26
2. Flint	26
3. Anhydride borique	27
5. Discussion des résultats	27
1. Influence de la température sur la stabilisation de la viscosité	27
2. Influence de l'état thermique initial sur la stabilisation de la viscosité	28
6. Durées de stabilisation des différents verres	29
1. Etude comparative	29
2. Interprétation	30
7. Interprétation de l'expérience de Dale et Stanworth	30
8. Recherche d'une loi de stabilisation	31
1. Comparaison à la stabilisation de l'indice de réfraction	31
2. Essai des formules empiriques	32
3. Interprétation de l'écart aux formules empiriques	33
9. Corrélation entre la stabilisation de la viscosité et celle de la densité	33
a) Verre déjà stabilisé	34
b) Verre trempé	34
c) Verre recuit	36
10. Conséquences de cette corrélation	37
1. Influence de la charge sur la courbe de dilatation	37
2. Influence de la trempe sur la courbe de dilatation	37
11. Etude de l'énergie d'activation du verre stabilisé	38
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	38

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DES VERRES

par M^{me} Micheline PROD'HOMME

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps déjà [1] que les verres considérés aux températures de transformation, qui peuvent être très différentes suivant la substance vitreuse envisagée, présentent cependant toujours une même valeur de viscosité de l'ordre de 10^{13} Po. La viscosité est donc une des propriétés fondamentales des verres et dans cette étude nous avons voulu apporter une contribution à sa connaissance.

Au cours du premier chapitre nous avons d'abord rappelé brièvement quelques généralités sur l'état vitreux et la viscosité. Puis nous avons indiqué le principe de la méthode employée pour nos mesures de viscosité, la description de l'appareil utilisé et la marche de nos expériences.

Nous présentons dans un deuxième chapitre les résultats d'une série de mesures faites en fonction de la température et correspondant à des viscosités de 10^9 à 10^{17} Po. Elles portent d'une part sur des verres d'optique courants dont on connaît bien les propriétés physico-chimiques, d'autre part sur des verres simples et un verre organique.

Connaissant pour chacun de ces verres les températures qui correspondent à une viscosité donnée toujours égale à 10^{13} Po, nous avons pu, à l'aide de certaines considérations sur leur structure, donner un essai d'interprétation de l'influence de la composition sur la valeur absolue de la viscosité. Ces mesures nous ont permis également de comparer la variation de cette propriété pour les différents verres étudiés. Enfin d'après leur évolution en fonction de la température, l'énergie d'activation du processus d'écoulement visqueux a pu être calculée.

En effectuant ces mesures il nous a paru utile de connaître l'importance du facteur temps et c'est ce problème que nous avons abordé dans le dernier chapitre. Nous avons d'abord constaté l'influence de la température et de l'état initial du verre sur la variation de la viscosité avec le temps. Puis ayant comparé les

durées de stabilisation de cette propriété pour différents verres nous avons recherché la loi de stabilisation de celle-ci en la rapprochant de celle des autres propriétés physiques. Enfin nous avons trouvé une corrélation importante entre la variation de la viscosité et celle de la densité en fonction du temps.

I. Généralités

1. Etat vitreux. Domaine de transformation. Avant d'aborder l'étude de la viscosité proprement dite, nous rappellerons quelques notions sur l'état vitreux et le domaine de transformation. Le caractère essentiel qui différencie le corps vitreux du corps cristallin est l'absence de fusion franche. Il n'est pas possible de définir une température ou un palier de fusion. On passe de l'état solide à l'état liquide avec continuité, la fusion est « pâteuse ». Ceci suggère, ainsi que l'a remar-

qué I. Peychès [2], qu'il n'y a pas de niveau énergétique critique au-dessous duquel toutes les liaisons rendant le solide cohérent sont rompues simultanément. La région de transition entre l'état solide vitreux et l'état liquide surfondu est appelée « domaine de transformation ». Dans celui-ci il y aurait rupture progressive des liaisons de cohérence ce qui expliquerait les propriétés élastico-visqueuses de cet intervalle.

L'étendue en températures du domaine de transformation peut varier considérablement avec la substance étudiée ; de plus il n'est pas marqué par une discontinuité dans

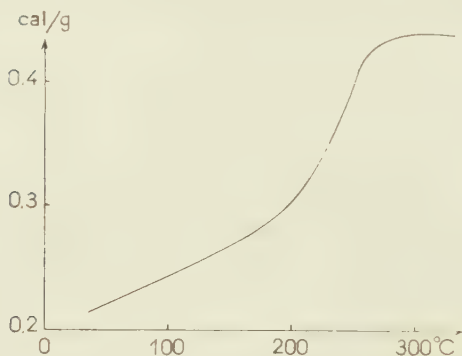


FIG. 1. — Chaleur spécifique de l'anhydride borique (d'après Thomas & Parks [3]). En abscisse, température en degrés centésimaux ; en ordonnée, chaleur spécifique en calorie par gramme.

l'évolution thermique de certaines propriétés physiques comme c'est le cas pour un corps cristallin au point de fusion.

Toutefois on constate dans le domaine de transformation des verres un accident simultané dans la variation des différentes propriétés physiques : indice de réfraction, densité, chaleur spécifique, etc. On donne comme exemple sur la figure 1, la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température du verre de B_2O_3 d'après Thomas & Parks [3].

Un fait important : ce passage de l'état liquide à l'état solide vitreux n'est réversible que si on laisse un temps suffisamment long au réarrangement moléculaire. Ainsi au cours d'un refroidissement rapide, l'équilibre structural n'a pas eu le temps de s'établir, le verre est figé dans un état correspondant à la température à laquelle le réarrangement moléculaire s'est arrêté. On dit alors que le verre est trempé. Si ultérieurement on maintient ce verre à une température du domaine de transformation inférieure à celle où l'évolution structurale a été stoppée, il tend à acquérir la structure correspondant à cette température. On dit que le verre se

recuit. Les états structuraux de forte trempe et de recuit fin sont deux états extrêmes entre lesquels le verre peut prendre toutes les valeurs intermédiaires. L'état structural du verre est repéré en général par la mesure d'une propriété physique ; l'indice de réfraction, par exemple, peut servir de contrôle [4].

2. Définition de la viscosité. — Lorsque deux couches horizontales d'un fluide se déplacent parallèlement l'une à l'autre, la force tangentielle nécessaire pour que l'une des couches se déplace à une certaine vitesse tandis que l'autre reste stationnaire, est proportionnelle à la surface S du fluide et au gradient de vitesse $d\varphi/dx$ de la couche en mouvement :

$$(1) \quad F = \eta S d\varphi/dx$$

Le coefficient de proportionnalité η est la viscosité qui s'exprime dans le système CGS en poises. Une viscosité d'une poise sera la force tangentielle en dynes par centimètre carré d'aire de deux plans horizontaux, séparés d'un centimètre, dont l'un est fixe tandis que l'autre se déplace à une vitesse de 1 cm/s.

Dans le cas de l'écoulement visqueux d'une baguette de verre soumise à une charge constante, cette formule s'écrit

$$(2) \quad \eta = \frac{m g l}{3 S (dl/dt)},$$

où m est la masse en grammes de la charge appliquée, l la longueur en centimètres de la baguette de verre, S la section en centimètres carrés de la baguette et dl/dt la vitesse de déformation de la baguette en centimètres par seconde.

3. Rôle fondamental de la viscosité. — La connaissance de la viscosité du verre a une grande importance pratique pour tous les problèmes concernant le travail du verre. La fabrication du verre nécessite en effet un contrôle attentif de cette propriété dans un domaine allant de plusieurs centaines de poises jusqu'à environ 10^{15} Po. La façon la plus exacte pour déterminer un verre est de donner les températures correspondant aux divers points caractéristiques : point de ramollissement ($\eta = 10^{7,65}$), de recuit ($\eta = 10^{13,4}$), de déformation ($\eta = 10^{14,6}$), définis par une valeur de la viscosité identique pour tous les verres.

Les mesures de la viscosité peuvent contribuer à l'étude de la structure du verre et de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux des substances vitreuses, et conduire à une meilleure compréhension de l'état liquide et des phénomènes rhéologiques. Enfin la variation de la viscosité est en relation étroite avec de nombreuses propriétés physicochimiques et intervient dans le processus de relaxation des tensions dans le verre.

4. Méthode expérimentale. — L'étude de la variation de la viscosité des verres en fonction de la température est difficile à cause de l'étendue du domaine de viscosité de sorte que, en général, des méthodes différentes ont été employées pour déterminer des portions diverses de la courbe viscosité-température [5].

Notre étude a été faite par une méthode qui nous a permis d'étendre les mesures de viscosité de 10^9 à 10^{17} Po. Quelques mesures ont pu être réalisées également vers 10^{20} Po.

1. Principe. — On détermine l'écoulement visqueux en mesurant la déformation isotherme acquise par le verre sous l'action d'une force constante. Cet écoulement, appelé quelquefois viscosité « vraie » ou « newtonienne », est irréversible ; il est caractérisé par une vitesse uniforme et il est proportionnel à la force agissante.

2. Description de l'appareil. — L'appareil que nous avons utilisé est le dilatomètre différentiel de Chevenard. Le principe en est bien connu ; nous en rappellerons ici l'essentiel et nous verrons comment il peut être appliqué aux mesures de viscosité.

L'échantillon de verre et l'échantillon métallique étalon sont introduits dans

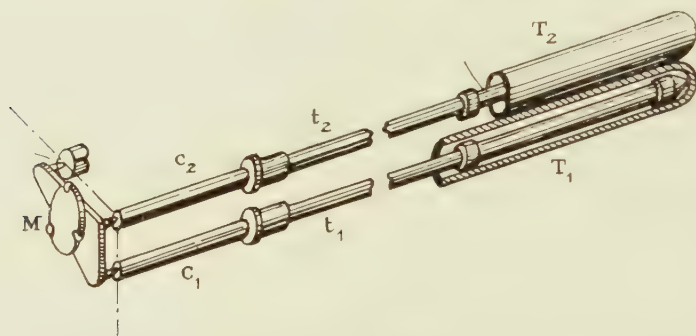


FIG. 2. — Schéma du dilatomètre différentiel de Chevenard.

les tubes de silice T_1 et T_2 (fig. 2) disposés symétriquement dans un manchon métallique destiné à égaliser la température, puis dans un four électrique à résistance (calorifugé pour les mesures aux températures élevées).

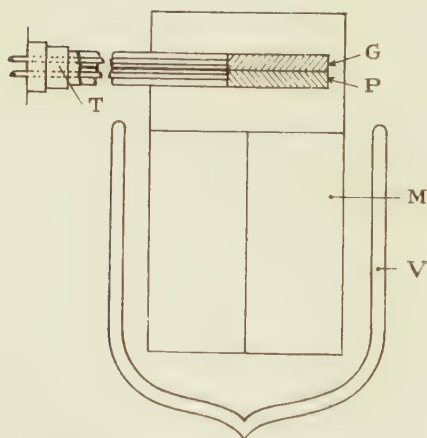


FIG. 3. — Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures de viscosité, à basse température ; G, glycérine ; P, pyros ; T, tête du dilatomètre ; M, manchon métallique ; V, vase de Dewar.

Pour les mesures à basse température le four du dilatomètre est remplacé par une chambre froide constituée de deux gros blocs métalliques percés d'une cavité cylindrique pour permettre le passage des tubes de silice et plongeant dans un vase de Dewar rempli d'air liquide ([6] et fig. 3).

La température, soit du four, soit de la chambre froide, est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique placé contre la paroi des tubes de silice et relié à un potentiomètre enregistreur.

Les déformations des échantillons, reportées hors du four par les tiges de silice t_1 et t_2 (fig. 2) sont transmises au miroir M par les coulisses c_1 et c_2 . La charge est appliquée par un ressort agissant sur le coulisseau c_1 qui la transmet

à l'échantillon de verre par l'intermédiaire de la tige de silice t_1 . L'image d'une lampe donnée par le miroir M qui vient converger sur une plaque photographique située à 1 m du plan du miroir, enregistre ainsi la variation de longueur des échantillons. L'ordonnée de chaque point de la courbe tracée sur la plaque photographique sera proportionnelle à la différence de longueur entre l'échantillon étalon et le verre, et l'abscisse proportionnelle à la température des échantillons.

Afin de pouvoir faire les mesures dans un intervalle de viscosités assez grand, deux têtes d'amplificateurs pourvues de sensibilités différentes ont été adaptées au dilatomètre de Chevenard. La première, dite tête à sensibilité normale, est celle qui est employée le plus couramment; le coefficient d'amplification suivant l'axe des ordonnées est de 300 et l'étalon métallique utilisé est un échantillon de pyros de 5 cm de longueur. Elle permet de faire des mesures de viscosité de 10^9 à 10^{15} Po. Afin de continuer les mesures jusqu'à 10^{17} Po, nous avons utilisé aussi une tête à haute sensibilité spéciale, dont le coefficient d'amplification suivant l'axe des ordonnées est de 580, et l'étalon métallique est un échantillon de molybdène de 10 cm de longueur.

On détermine la viscosité en mesurant la déformation de la baguette de verre à température constante. Dans ce cas la longueur de l'étalon métallique ne varie pas. Sur la courbe obtenue on aura alors en ordonnée la variation de longueur de l'échantillon de verre et en abscisse le temps si l'on déplace le chariot porte-plaque à vitesse constante.

3. *Conduite des expériences.* — Chaque mesure de la viscosité à une température déterminée donne lieu à une expérience particulière. L'échantillon de verre et l'étalon métallique sont mis dans le four à la température ambiante. Jusqu'à ce

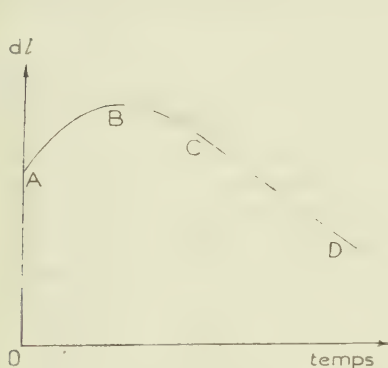


FIG. 4. — Déformation de la baguette obtenue au dilatomètre : AB température variable ; CD, température constante.

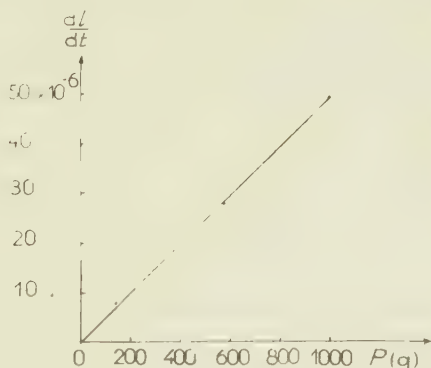


FIG. 5. — Vitesse de déformation en fonction de la charge.

que la température de l'essai soit atteinte, le spot décrit la courbe différentielle de dilatation verre-métal (partie AB de la fig. 4). Puis lorsque la température est stabilisée, le chariot est mis en marche. Le spot inscrira alors la courbe de déformation de la baguette de verre en fonction du temps. Lorsque la pente de cette

courbe (dl/dt) est uniforme (partie CD de la fig. 4), nous pouvons à partir de sa valeur calculer le coefficient de viscosité d'après la formule 2 (§ I.2).

Pour les viscosités faibles, on emploie un ressort dont la tension peut varier de 10 à 200 g et la durée de l'expérience est de l'ordre de minutes ou d'heures.

Pour les viscosités élevées, on utilise, outre la tête à haute sensibilité, un ressort dont la tension peut varier de 100 à 1 000 g et l'expérience dure plusieurs mois.

Afin de vérifier que la vitesse de déformation visqueuse était bien proportionnelle à la force appliquée, nous avons fait plusieurs mesures de cette vitesse à une température donnée pour différents poids appliqués. On peut voir d'après les résultats notés sur le tableau I et sur la figure 5 que cette proportionnalité existe bien.

TABLEAU I. — Vitesse de déformation en fonction de la charge

dl/dt (cm/s)	P (g)	dl/dt (cm/s)	P (g)
$8 \cdot 10^{-6}$	145	$28 \cdot 10^{-6}$	580
$14,5 \cdot 10^{-6}$	375	$49 \cdot 10^{-6}$	1 000
$26,5 \cdot 10^{-6}$	485		

4. **Précision.** — On peut, par cette méthode, obtenir une assez bonne précision. Les causes d'erreur sur la valeur absolue de la viscosité sont dues principalement à l'évaluation de la tension du ressort (10 %) et à celle de la section de la baguette qui n'est constante qu'à 10 % près. Ceci équivaut à une erreur de 0,1 sur le logarithme de la viscosité. L'erreur dans une série de mesures, par exemple dans les mesures de viscosité en fonction du temps, est plus faible car alors, la tension du ressort, la longueur et la section de la baguette restent les mêmes.

La précision des mesures dépend beaucoup de celle de la température. En effet, il est indispensable que celle-ci soit tout à fait constante, une très petite variation entraîne une erreur de mesure due à la dilatation de l'échantillon et de l'étalon. Dans la plus grande partie des expériences, la régulation de la température n'a pu être réalisée qu'à $\pm 1^\circ \text{C}$. De plus la variation de la viscosité avec la température est très grande. Afin d'éviter une erreur due au gradient thermique du four, nous nous sommes efforcée de déterminer la température en un point fixe de l'échantillon. Toutefois, lorsque l'on utilise la tête à haute sensibilité, les échantillons ayant une longueur double, on devra refaire les mesures à plusieurs viscosités identiques à celles réalisées avec la tête normale afin de s'assurer qu'elles correspondent bien aux mêmes températures.

5. **Mesures à température ambiante.** — En dehors de la méthode et des expériences décrites ci-dessus nous avons essayé de connaître la viscosité des verres à la température ambiante. On sait que Lord Rayleigh [7] fit l'expérience d'appliquer au milieu d'un échantillon de crown optiquement plan, de dimensions $35 \times 15 \times 3$ mm, une charge de 6 kg pendant 20 mois. Les extrémités de l'échantillon reposaient sur des supports en bois. Il mesura la courbure prise par ce plan optique en comptant le nombre de franges d'interférences formées. A partir de

cet essai on peut calculer la viscosité du verre à la température ambiante à partir de la formule donnée par Reiner [8]

$$(3) \quad \eta = \frac{m g l^3}{12 b h^3 (dl/dt)},$$

où m est la masse en grammes de la charge appliquée, l , b et h sont respectivement les longueur, largeur et épaisseur de l'échantillon, dl/dt est la variation de la déformation de l'échantillon par rapport au temps.

Pour l'expérience de Lord Rayleigh nous trouvons une viscosité de l'ordre de $4,6.10^{20}$ Po.

Nous avons donc répété cette expérience sur plusieurs verres d'optique en les soumettant à un poids de 5 kg pendant plusieurs mois afin de connaître leur viscosité à température ambiante.

II. Viscosité des verres en fonction de la température

1. **Facteurs structuraux influençant la viscosité.** — Les deux principaux facteurs structuraux pouvant influencer la viscosité du verre et qui nous serviront ensuite à expliquer les résultats des mesures de viscosité sont l'aspect géométrique de la structure et l'énergie de liaison entre les ions.

A partir de l'aspect géométrique de la structure des verres ⁽¹⁾, on peut en effet tirer quelques conclusions sur la solidité de leur ensemble architectural.

L'énergie de liaison est aussi très importante car l'écoulement visqueux est caractérisé par un certain nombre de ruptures de liaisons. Elle est déterminée par la distance entre les ions et leur charge ainsi que par leur état de polarisation. Les valeurs de ces forces de liaison ont été calculées par Sun [9] pour de nombreux oxydes entrant dans la composition des verres ⁽²⁾. Nous donnons sur le tableau II celles qui correspondent aux oxydes présents dans les verres que nous avons étudiés.

TABLEAU II. — *Energies de liaison* (en kilocalories par liaison gramme, d'après Sun)

<i>Formateurs :</i>	B	coord.	3	119	<i>Modificateurs :</i>	Pb	coord.	4	36
	Si		4	106		Ca		8	32
	Al		4	101 (79)		Na		6	20
	B		4	89		K		9	13
	P		4	111 (88)					
	As		4	87 (70)					

2. **Verres étudiés.** — 1. *Verres d'optique.* — Nous donnons (tableau III) pour les quatre verres d'optique étudiés, les compositions approximatives des principaux constituants sous la forme pondérale et également sous la forme moléculaire.

⁽¹⁾ Nous nous appuyons en particulier sur l'hypothèse généralement formulée que les unités structurales fondamentales sont essentiellement les mêmes dans les verres que dans les cristaux.

⁽²⁾ Cette énergie de liaison décroît des oxydes formateurs de verre, participant au « réseau » vitreux, aux oxydes modificateurs qui n'y participent pas mais sont situés dans les lacunes de celui-ci.

car il est souvent plus commode d'employer cette dernière pour toutes les recherches d'ordre structural.

TABLEAU III

Borosilicate-crown B 1463 :

% pondéral	$\frac{\text{SiO}_2}{69}$	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{9}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{10}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{6}$	$\frac{\text{CaO}}{3}$
% moléculaire	$\frac{\text{SiO}_2}{73}$	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{8}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{10}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{4}$	$\frac{\text{CaO}}{3}$

Crown ordinaire B 0061 :

% pondéral	$\frac{\text{SiO}_2}{70}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{16}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{10}$	$\frac{\text{CaO}}{4}$
% moléculaire	$\frac{\text{SiO}_2}{74}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{11}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{10}$	$\frac{\text{CaO}}{5}$

Flint léger B 6843 :

% pondéral	$\frac{\text{SiO}_2}{58}$	$\frac{\text{PbO}}{32}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{10}$
% moléculaire	$\frac{\text{SiO}_2}{76}$	$\frac{\text{PbO}}{11}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{12}$

Phosphate d'alumine PM 9 :

% pondéral	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{48}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{22}$	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{10}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{14}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{6}$
% moléculaire	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{34}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{22}$	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{14}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{23}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{7}$

2. *Verres simples.* — Ce sont le verre d'anhydride borique B_2O_3 , les sulfure et sélénure d'arsenic vitreux As_2S_5 et As_2Se_5 , enfin le verre de glycérine $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ⁽³⁾.

3. *Résultats expérimentaux.* — 1. *Verres d'optique.* — Parmi ceux-ci, seul le borosilicate a été étudié de façon systématique entre 10^9 et 10^{17} Po. Les mesures de viscosité sont très longues, il faut plusieurs jours pour chaque détermination de la viscosité à 10^{15} Po et plusieurs mois à 10^{17} Po, aussi pour les autres verres d'optique avons-nous seulement effectué quelques mesures afin de situer leur domaine de transformation.

⁽³⁾ *Remarque.* — Les proportions des constituants peuvent différer un peu des proportions stœchiométriques, car des changements dans le procédé de fusion peuvent exercer une forte influence sur les caractéristiques du verre obtenu. Cette remarque a été faite pour les verres de sulfure et de sélénure d'arsenic. Elle peut s'appliquer aussi à l'anhydride borique [10] où l'étude du spectre d'absorption infrarouge présente une forte bande due à la liaison hydrogène qui montre que ce verre n'est pas B_2O_3 pur mais contient de l'eau qui joue un rôle important dans la liaison des ions dans le verre. Et les auteurs de cette étude [10] n'ont pu obtenir ce verre sans trace d'eau même en le préparant avec un très grand soin.

Nous pensons que la plupart des constituants du verre peuvent différer un peu des proportions stœchiométriques mais cet écart peut être extrêmement variable suivant le constituant.

Borosilicate B 1463. La viscosité de ce verre a été étudiée entre 430 et 705°C. A 430° elle est égale à $10^{17,2}$ Po et à 705° elle est de 10^9 Po. Les résultats sont donnés dans le tableau IV et sur la figure 6. Sur cette même figure nous avons porté la

TABLEAU IV. — Viscosité du borosilicate B 1463

Temp. (°C)	$\log \eta$ (Po)
430	17,2
455	16,5
470	16,1
496	15,4
521	14,7
533	14,3
582	12,8
617	11,6
635	11,1
654	10,5
665	10,2
697	9,6
705	9,0

variation de l'indice de réfraction du verre en fonction de la température ou courbe de Lebedeff (*).

Crown B 0061, flint B 6843 et phosphate PM 9. Les ré-

sultats des mesures de viscosité de ces trois verres sont groupés sur le tableau V. Elles ont été faites entre 10^{11} et 10^{15} Po. Les courbes de viscosité de ces trois verres sont représentées sur la figure 7 sur laquelle nous avons porté également les courbes de Lebedeff.

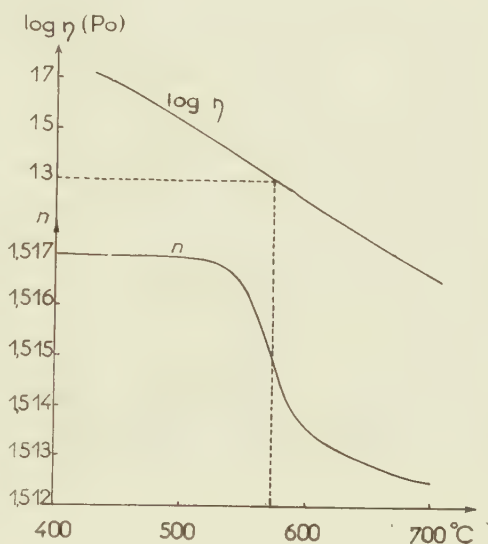


FIG. 6. — Indice de réfraction et viscosité du borosilicate B 1463.

TABLEAU V. — Viscosité des verres d'optique

Temp. (°C) Log η (Po)	Crown B 0061										Flint B 6843			Phosphate PM 9		
	450	450	460	489	490	500	511	521	535		400	430	460	380	397	411
	15,0	14,8	14,3	13,3	13,1	12,7	12,1	11,8	11,2		15,4	14,3	13,0	14,3	13,2	12,1

2. Verres simples. — Verre d'anhydride borique. Ce verre a été préparé au laboratoire par fusion à 1 000° C dans un creuset de platine à partir de l'acide borique. Nous avons mesuré la viscosité de 3 baguettes provenant de fontes différentes et nous avons trouvé certains écarts entre les 3 séries de mesures qui proviennent sans doute de traces d'eau qui n'avaient pu être éliminées. En particulier les

(*) Pour déterminer cette courbe on porte de petits échantillons, polis sur deux faces, successivement à plusieurs températures du domaine de transformation. Lorsque celles-ci sont atteintes on refroidit brusquement l'échantillon à l'air et on mesure son indice de réfraction [11].

valeurs pour la première baguette semblent un peu trop élevées. Les résultats des mesures faites entre 10^{10} et $16^{16,3}$ Po sont donnés dans le tableau VI.

Des mesures de viscosité de ce verre ont déjà été faites pour des valeurs de la viscosité inférieures à $10^{11,3}$ Po. Ce sont celles de Parks & Spaght [12] entre les températures de 267° et 443° C ainsi que celles d'Arndt [13] entre 750 et 1 115° C et plus récemment celles de Dietzel & Bruckner [14] entre 389 et 1 269° C.

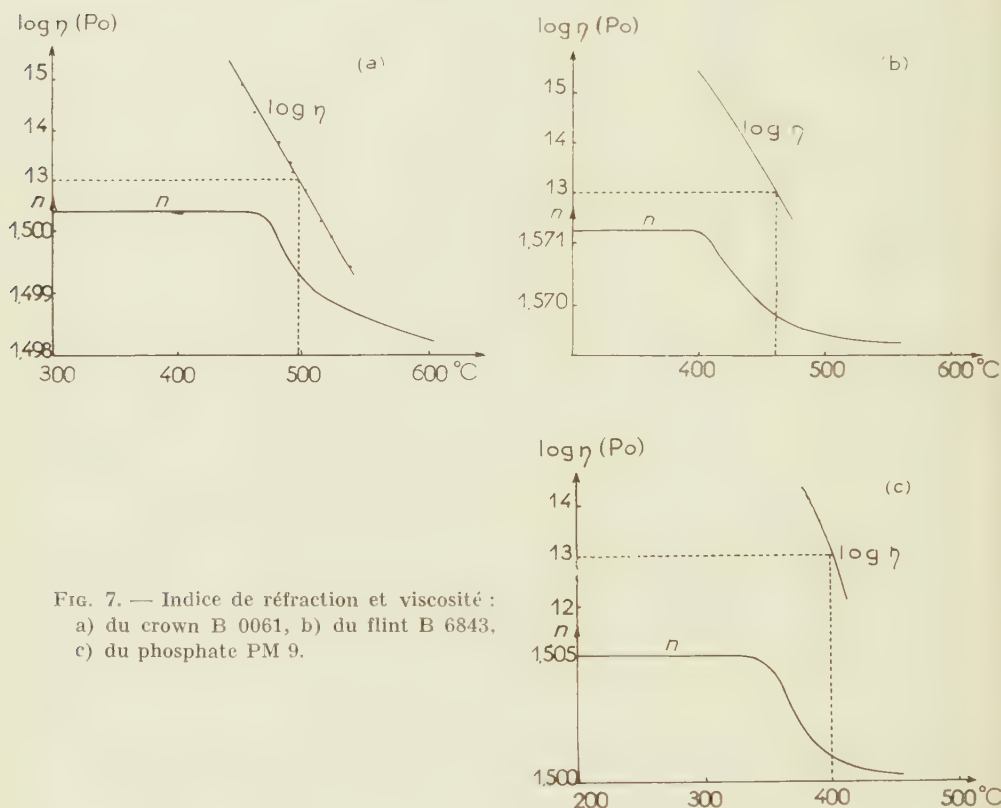


FIG. 7. — Indice de réfraction et viscosité :
a) du crown B 0061, b) du flint B 6843,
c) du phosphate PM 9.

TABLEAU VI. — Viscosité de l'anhydride borique vitreux

Baguette 1		Baguette 2		Baguette 3	
Temp. (°C)	$\log \eta$ (Po)	Temp. (°C)	$\log \eta$ (Po)	Temp. (°C)	$\log \eta$ (Po)
170	15,1	274	11,1	150	15,5
180	15,0	284	10,5	115	16,3
193	14,7	292	10,0		
203	14,6				
218	14,4				
232	13,9				
244	13,5				
260	12,8				
273	12,1				
285	11,3				

Ces mesures sont en accord avec les nôtres dans la partie commune, c'est-à-dire entre 10^{10} et $10^{11,3}$ Po. En réunissant ces mesures aux nôtres on peut tracer la courbe complète d'évolution de la viscosité de B_2O_3 (fig. 8) depuis la température de 115° où il est à l'état solide jusqu'à $1\,269^\circ$ où il est à l'état liquide. Sur le graphique nous avons porté également la variation de l'indice de réfraction de cette substance [15].

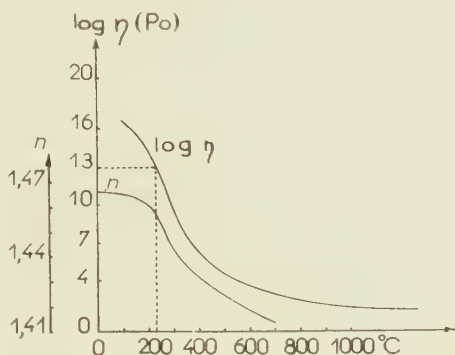


FIG. 8. — Indice de réfraction et viscosité de l'anhydride borique vitreux.

Verres de sulfure et de sélénure d'arsenic. Ces deux verres ont été préparés dans les laboratoires du Centre National d'Etudes des Télécommunications. Leur viscosité a été étudiée entre 10^{16} et 10^9 Po environ. Les températures qui correspondent à ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles des verres à base de silice ou d'anhydride phosphorique et même que le verre d'anhydride borique. La viscosité du verre de

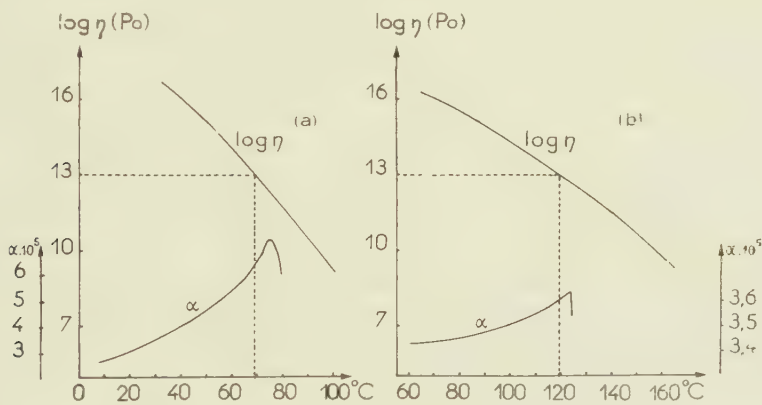


FIG. 9. — Viscosité et dilatation : a) du sélénure d'arsenic vitreux, b) du sulfure d'arsenic vitreux.

sulfure d'arsenic est un peu plus élevée que celle du verre de sélénure d'arsenic. Les résultats sont donnés dans le tableau VII et sur la figure 9 en même temps que les courbes de variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température.

Verre de glycérine. Ce verre organique est liquide à la température ambiante. Le domaine de mesures se situe donc aux basses températures de -115 à -72°C où les valeurs de la viscosité diminuent de $10^{15,1}$ à $10^{10,9}$ Po (tableau VIII) (5).

(5) Les limites de viscosité étudiées sont ici plus étroites que pour les autres verres. De même la précision est plus faible car la moindre trace d'eau entraîne des erreurs de mesure.

TABLEAU VII. — Viscosité des sulfure et sélénure d'arsenic vitreux

Sulfure d'arsenic		Sélénure d'arsenic	
Temp. (°C)	log η (Po)	Temp. (°C)	log η (Po)
64	16,3	33	16,7
77	15,6	39	16,0
92	14,7	44	15,7
102	14,1	48	15,4
110	13,7	54	14,7
116	13,3	60	14,2
122	12,9	62	13,8
128	12,6	65	13,5
134	12,1	71	12,7
139	11,7	76	12,0
144	11,2	80	11,7
148	10,8	86	10,7
165	9,3	90	10,3
		100	9,2

L'étude de la viscosité de la glycérine a déjà été faite à des températures plus élevées de -40 à $+30^\circ\text{C}$ [16]. On peut ainsi représenter (fig. 10) la courbe d'évolution de ce verre en fonction de la température. Sur la même figure nous avons représenté la courbe de variation de l'indice de réfraction que nous avons déterminée par la méthode du prisme d'Amici [17].

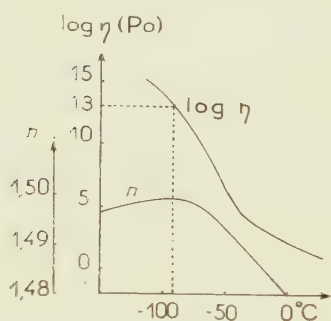


FIG. 10. — Viscosité et indice de réfraction de la glycérine vitreuse.

TABLEAU VIII. — Viscosité de la glycérine vitreuse

Temp. (°C)	log η (Po)
— 115	15,1
— 110	15,1
— 106	14,2
— 102	14,1
— 97	13,5
— 90	12,7
— 87	11,9
— 84	12,0
— 77	11,5
— 76	11,2
— 72	10,9

3. *Mesures à température ambiante.* — Nous avons étudié par la méthode de Lord Rayleigh décrite précédemment (§ I.5) deux verres : un borosilicate-crown M 5318 et un baryum-crown dense M 5278. On a trouvé pour le premier une déformation de 3 franges en 5 mois provoquée par un poids de 5 kg, ce qui équivaut à une valeur de la viscosité de $10^{19,8}$ Po, et pour le deuxième 1/2 frange ce qui donne $\eta = 10^{20,7}$ Po. Cette méthode n'est évidemment pas très précise car il est difficile de déterminer exactement la courbure de la lame. En particulier nous avons renouvelé l'expérience avec le borosilicate ; la déformation subie par l'échantillon pendant 17 mois par un poids de 3 kg était de 2 franges, c'est-à-dire $\eta = 10^{20,3}$, valeur nettement supérieure à celle trouvée auparavant ⁽⁶⁾. Toutefois

⁽⁶⁾ Il est possible que cette différence soit due à la variation de la viscosité avec le temps si le verre n'était pas tout à fait stabilisé (voir chapitre III).

cette méthode nous permet de donner un ordre de grandeur pour la viscosité de ces verres à la température ambiante.

Actuellement une expérience est en cours pour mesurer à la température ambiante la viscosité du borosilicate crown B 1463 que nous avons déjà étudié aux températures du domaine de transformation.

4. Aspect général de l'évolution thermique de la viscosité. — A partir de ces mesures on peut en déduire, ainsi que l'a déjà fait M^{me} Winter [18], que la variation de la viscosité avec la température semble garder la même allure pour des verres de compositions très différentes et tracer une courbe générale de l'évolution de la viscosité (fig. 11) pour laquelle seule l'échelle de températures portée

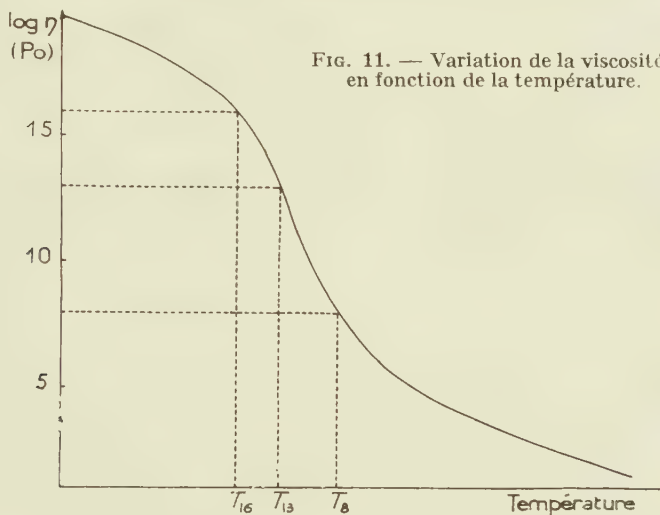


FIG. 11. — Variation de la viscosité en fonction de la température.

en abscisses change avec le verre. Cette courbe présente deux arcs de faible pente raccordés par une portion à pente élevée. Dans la région située au delà de 10^{16} Po, le verre est à l'état solide et dans celle en dessous de 10^8 Po, il est à l'état liquide. La région intermédiaire pendant laquelle l'évolution de la viscosité est rapide correspond aux températures du domaine de transformation.

Pour tous les verres que nous avons étudiés l'intervalle de viscosité 10^9 - 10^{15} Po environ est bien situé dans le domaine de transformation ainsi que le montre l'examen d'une autre constante physique, le plus souvent de l'indice de réfraction. D'ailleurs c'est un point particulier de cet intervalle, à savoir 10^{13} , qui est généralement cité dans la littérature comme la viscosité que présente le verre à la température du domaine de transformation. Cette valeur correspond à un temps de relaxation des forces mécaniques ordinaires qui est de l'ordre de durée des mesures, c'est-à-dire de secondes ou de minutes.

5. Influence de la composition sur la viscosité. — Comme les verres étudiés sont très différents, nous ne pouvons pas comparer les valeurs de la viscosité à une certaine température; aussi avons-nous considéré pour chaque verre les tem-

structure tridimensionnelle fait place successivement à une structure en feuillets, puis à une structure en chaînes.

Les forces de liaison diminueront également car les liaisons dans un oxyde modificateur sont faibles [9].

C'est ce que nous vérifions en étudiant la viscosité des verres de silicate de sodium. A l'aide des mesures de Poole [20] nous avons représenté sur la figure 13 la variation de la température à laquelle $\eta = 10^{13}$ Po en fonction du pourcentage moléculaire de Na_2O . Nous voyons que cette température diminue lorsque la concentration en alcalin augmente.

Les trois premiers verres d'optique étudiés, *borosilicate*, *crown* et *flint* sont constitués en majeure partie par de la silice. Le pourcentage moléculaire de cette substance est à peu près le même pour les trois verres et voisin de 75 %.

La figure 13 nous donne la valeur $T_{13} = 465^\circ$ pour 75 % de SiO_2 , 25 % de Na_2O . C'est cette valeur que nous trouverions pour les trois verres d'optique si les 25 % d'oxydes modificateurs qu'ils contiennent étaient Na_2O ou un oxyde tout à fait similaire.

La valeur que nous trouvons pour le borosilicate, $T_{13} = 574^\circ$, est nettement supérieure. Ce verre contient en effet seulement 17 % d'oxydes modificateurs (Na_2O , K_2O , CaO) car, en plus de la silice, il possède 8 % d'un autre oxyde formateur B_2O_3 et l'énergie de liaison entre le bore et l'oxygène est grande (119 kcal).

La valeur obtenue pour le *crown*, 495° , est un peu plus élevée que celle du silicate de sodium. Les 23 % environ d'oxydes modificateurs sont Na_2O , K_2O et CaO .

Enfin le *flint* renferme toujours approximativement le même pourcentage de silice (76 %) et les oxydes modificateurs sont ici Na_2O et PbO . La température T_{13} est 460° , c'est-à-dire à peu près identique à celle du silicate de sodium mais inférieure à celle du crown. Les températures T_{13} sont en général un peu plus basses pour les flints que pour les crowns. Ceci doit être dû à la présence de PbO . L'ion Pb^{2+} est très volumineux et sa polarisabilité est très grande ; ces deux facteurs diminuent la viscosité [21].

3. Le quatrième verre d'optique est un verre sans silice à base de P_2O_5 (34 % mol.).

On sait [22, 23] que l'unité de base de la structure des verres de phosphate est un tétraèdre PO_4 . Toutefois P_2O_5 pur contient environ 17 % mol. d'oxygène de plus que SiO_2 pur. Il n'est donc pas possible qu'un tétraèdre PO_4 ait tous ses ions O^{2-} communs à d'autres tétraèdres comme c'est le cas de la silice.

L'architecture structurale des verres de phosphate semble donc plus faible que celle des silicates. De plus l'énergie de liaison entre le phosphore et l'oxygène doit être un peu plus faible que pour Si-O ; Sun pense qu'elle est comprise entre 111 et 88 kcal.

En plus des 34 % d'oxyde P_2O_5 formateur, le verre de phosphate étudié con-

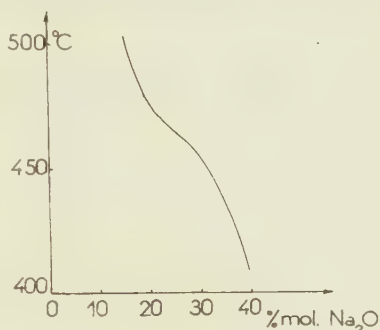


FIG. 13. — Température à laquelle $\eta = 10^{13}$ Po pour les verres de silicate de sodium.

tient aussi 14 % de B_2O_3 , 22 % d' Al_2O_3 (considéré sans doute ici comme oxyde intermédiaire avec une force de liaison de 67 kcal) et enfin deux oxydes modificateurs Na_2O (23%) et K_2O (7 %). L'ensemble des forces de liaison de ce verre est donc plus faible que celui des verres de silicates précédents contenant au moins 75 % d'oxyde formateur. Son aspect géométrique est aussi celui d'une structure un peu plus faible. La température T_{13} de ce verre est 400° : elle est inférieure à celle des verres à base de silice.

4. Anhydride borique vitreux. — La structure de ce verre a été très étudiée et discutée. Warren et ses collaborateurs [24 à 26] montrèrent que les atomes de bore

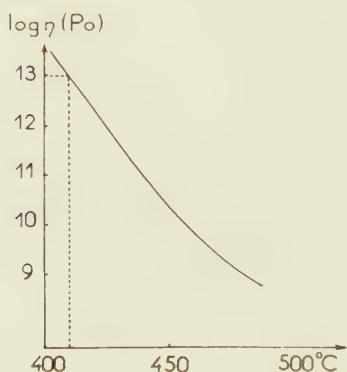


FIG. 14. — Viscosité d'un verre de borate de sodium ($B_2O_3/Na_2O = 5/1$).

sont coordonnés triangulairement à l'oxygène, chaque O étant lié à deux B. Toutefois certains auteurs pensent que cette configuration n'est pas entièrement continue et qu'il y a formation soit de molécules B_4O_6 [27] soit de complexes B_9O_{14} [10] maintenus par des liaisons moléculaires faibles. Ces hypothèses semblent confirmées par la température basse (250°) à laquelle la viscosité est égale à 10^{13} Po. En effet puisque l'énergie de liaison entre le bore et l'oxygène est grande, cette basse température ne peut s'expliquer que si l'architecture structurale de l'anhydride borique vitreux est très faible.

La viscosité des verres de borates alcalins est aussi une preuve de la structure faible de B_2O_3 vitreux. Si l'on ajoute Na_2O à B_2O_3 on trouve, contrairement à ce qui se passe pour la silice, une très forte augmentation de la température à laquelle $\eta = 10^{13}$ Po. Sur la figure 14 nous avons porté la viscosité d'un verre à 83 % de molécules de B_2O_3 et 17 % de Na_2O , mesurée par Hoffman & al. [28]. La température à laquelle $\eta = 10^{13}$ Po est égale à 400°. Il faut donc penser que l'apport d'ions O^{2-} n'affaiblira pas la structure en diminuant le nombre d'ions O^{2-} communs aux polyèdres, ce qui entraînerait un certain nombre d'entre eux à ne plus participer au réseau. L'excès d'oxygène sera au contraire absorbé par l'ion B^{3+} et

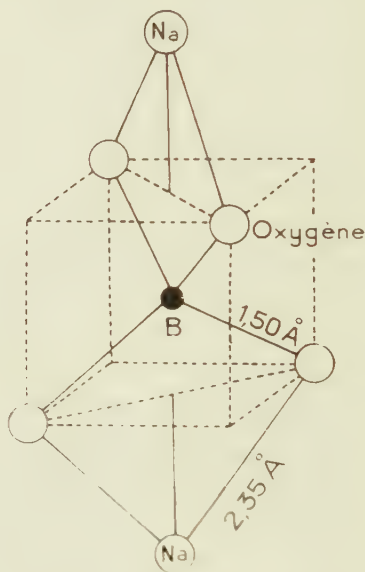


FIG. 15. — Arrangement des ions Na^+ autour des O^{2-} non saturés d'un groupe tétraédrique BO_4 (d'après Warren).

La viscosité des verres de borates alcalins est aussi une preuve de la structure faible de B_2O_3 vitreux. Si l'on ajoute Na_2O à B_2O_3 on trouve, contrairement à ce qui se passe pour la silice, une très forte augmentation de la température à laquelle $\eta = 10^{13}$ Po. Sur la figure 14 nous avons porté la viscosité d'un verre à 83 % de molécules de B_2O_3 et 17 % de Na_2O , mesurée par Hoffman & al. [28]. La température à laquelle $\eta = 10^{13}$ Po est égale à 400°. Il faut donc penser que l'apport d'ions O^{2-} n'affaiblira pas la structure en diminuant le nombre d'ions O^{2-} communs aux polyèdres, ce qui entraînerait un certain nombre d'entre eux à ne plus participer au réseau. L'excès d'oxygène sera au contraire absorbé par l'ion B^{3+} et

participera à la structure en la renforçant, le bore pouvant avoir la coordination 4 et se trouvant ainsi au centre d'un tétraèdre d'oxygène. Cette participation à la structure est d'autant plus facile, dans le cas de l'anhydride borique, si l'on admet comme nous venons de le dire que la configuration triangulaire n'est pas entièrement continue. Cette absorption des ions O^{2-} par le « réseau » persiste jusqu'à une certaine concentration en Na_2O (13 % environ). Warren [29] a expliqué que cette absorption des ions O^{2-} par le « réseau » persiste jusqu'à ce qu'il y ait assez d'ions oxygène non saturés pour fournir l'entourage adéquat à l'ion Na^+ ⁽⁸⁾. Pour un pourcentage plus grand, le nouvel apport d'oxygène diminuera le nombre d'ions O^{2-} communs aux polyèdres par le même processus que pour la silice et, en diminuant la cohésion spatiale, affaiblira ainsi la structure.

5. Nous venons d'étudier des verres à base d'oxydes, examinons maintenant les verres de sulfure et de sélénure d'arsenic. Les températures correspondant à la viscosité de 10^{13} Po sont respectivement de 120 à 70° C, c'est-à-dire qu'elles sont encore plus faibles que pour l'anhydride borique vitreux.

La structure de As_2S_5 vitreux n'est pas encore connue. Cependant ses propriétés sont voisines de celles du trisulfure d'arsenic [30] et Frerichs [31] pense que ce dernier doit avoir une structure peu différente de celle de As_2O_3 vitreux. Dans celui-ci on trouve des anneaux formés de six polyèdres $AsO_{1,5}$, ces polyèdres étant liés par des atomes d'oxygène.

L'architecture du verre de sulfure d'arsenic sera ainsi celle d'une structure de nature moléculaire, c'est-à-dire une structure faible du même genre que celle de l'anhydride borique.

Nous ne connaissons pas non plus la valeur de la force de liaison As-S. Mais nous pouvons prévoir qu'elle sera faible, car la taille des deux ions est grande $As^{5+} = 0,47 \text{ \AA}$ et $S^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$. De plus l'ion As^{5+} a un pouvoir de polarisation élevé, sa couche électronique (10 électrons extérieurs) n'est pas du type des gaz inertes et cette grande polarisabilité diminue la force répulsive entre cation et anion [21]. Enfin Sun [9] donne la valeur de 87 kcal pour l'énergie de liaison As-O dans As_2O_5 ; or l'intensité du champ de force est plus faible pour les sulfures que pour les oxydes des mêmes cations, c'est-à-dire que l'énergie de liaison entre As et S sera inférieure à 87 kcal.

La température à laquelle la viscosité est égale à 10^{13} Po est un peu plus faible pour le sélénure d'arsenic que pour le sulfure d'arsenic. Le sélénium est encore un peu plus volumineux que le soufre et il est aussi moins électronégatif que celui-ci; l'intensité du champ de force sera alors plus faible et l'affaiblissement de structure qui en résulte entraîne une diminution de la viscosité.

6. De très nombreuses substances organiques forment des verres, nous avons étudié l'une d'elles : le *glycérol*.

⁽⁸⁾ Il a calculé que ceci se produisait pour une concentration en Na_2O de 12 % environ. En effet chaque unité tétraédrique (fig. 15) contient quatre O^{2-} non saturés et doit donc être reliée à deux ions Na^+ pour satisfaire les O^{2-} non saturés (car un Na^+ ne peut toucher tous les quatre O^{2-}). A partir de la figure 15, on trouve une distance Na-Na de 5,7 Å environ et le volume de verre par atome de sodium sera de l'ordre de $(5,7)^3 = 188 \text{ Å}^3$. Ce volume correspond à un contenu approximatif de 12,4 % de Na_2O :

$$188 \text{ Å}^3 = \frac{\text{Vol.}}{N_{Na}} = \frac{100 \cdot 10^{24} (\text{Å}^3)/\rho}{2X \cdot 6,06 \cdot 10^{23}/62} \quad , \quad X = 12,4 \text{ \%}.$$

Nous savons que ces substances ont la propriété de se polymériser, sous l'effet de traitements appropriés, en longues molécules en forme de chaîne.

La majorité des corps organiques ont des viscosités très faibles et des points de fusion peu élevés, ce qui provient de leur architecture structurale faible et des forces de liaison intermoléculaires qui sont peu élevées (58,6 kcal pour la liaison C-C).

On sait qu'au fur et à mesure que la chaîne s'allonge les points de fusion et d'ébullition sont de plus en plus hauts et la viscosité de plus en plus élevée [32]. Dans une longue chaîne l'architecture structurale deviendra plus compliquée et la viscosité augmentera.

La température T_{13} pour ce corps est -90°C . La formule du glycérol ou propane-triol s'écrit $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Il ne contient que 3 atomes de carbone et aura ainsi une structure plus simple et plus faible. De plus le groupe OH, bien qu'il n'existe pas comme ion séparé dans les molécules organiques, a une tendance considérable à attirer à lui la charge négative, tirant les électrons partagés loin du groupe méthyle [32]. Le glycérol contenant 3 groupements OH aura une polarisabilité très grande qui diminue l'intensité du champ de force et par suite la viscosité.

6. **Energie d'activation de la viscosité.** — 1. *Calcul.* — La variation de la viscosité des verres en fonction de la température est représentée en général par une équation de la forme

$$(4) \quad \eta = A T e^{E/kT},$$

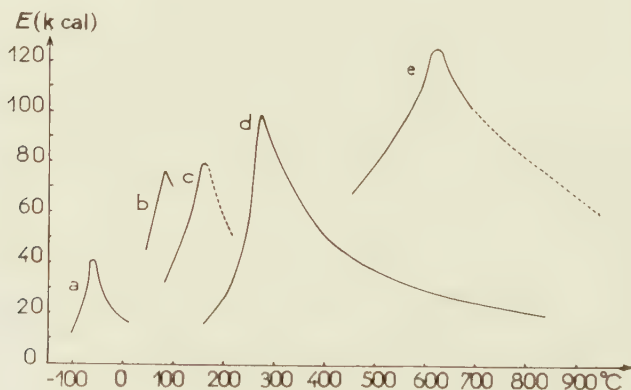


FIG. 16. — Energie d'activation de différents verres : a) glycérol, b) As_2Se_5 , c) As_2S_5 , d) B_2O_3 , e) borosilicate B 1463.

où A est un paramètre qui dépend de plusieurs constantes physiques, T la température absolue, E l'énergie d'activation du processus d'écoulement et k la constante de Boltzmann.

A partir de cette équation et des courbes de variation de la viscosité, on peut calculer les valeurs de l'énergie d'activation pour les différents verres étudiés,

par une méthode employée par Seddon [33, 34] et par M^{me} Winter [18]. Elle consiste à confondre les valeurs A_1 et E_1 relatives à une température T_1 , respectivement avec A_2 et E_2 relatives à T_2 proche de T_1 que l'on admet représenter A et E à la température $(T_1 + T_2)/2$.

Nous avons fait ce calcul pour les 5 verres que nous avons étudiés dans un intervalle de viscosité assez grand (10^{17} à 10^9). Ce sont le borosilicate B 1 463, l'anhydride borique, les sulfure et sélénium d'arsenic et le glycérol. Nous avons pu compléter ce calcul pour l'anhydride borique et le glycérol grâce aux résultats concernant les faibles viscosités de ces verres (10^9 à 10^1) déjà connues [12, 13, 14, 16]. Les résultats sont donnés sur le tableau X et sur la figure 16. La courbe d'énergie d'activation du borosilicate est extrapolée vers les hautes températures d'après les mesures de faibles viscosités faites sur un borosilicate analogue [35].

TABLEAU X. — Energie d'activation des différents verres

Borosilicate B 1463		Anhydride borique	
temp. (°C)	E (k cal)	temp. (°C)	E (k cal)
455	67	157	16
491	81	203	29
525	88	236	43
558	99	258	78
590	109	274	100
621	126	289	91
654	111	306	83
693	104	328	70
737*	104	355	62
790*	87	391	50
864*	70	438	45
970*	59	501	39
		605	28
		839	20
Sulfure d'arsenic		Glycérine	
temp. (°C)	E (k cal)	temp. (°C)	E (k cal)
80	32	— 105	13
97	39	— 96	18
113	45	— 88	20
127	57	— 80	22
140	65	— 73	31
151	76	— 67	39
162	80	— 62	41
		— 57	36
		— 51	38
		— 44	35
		— 35	24
		— 23	22
		— 8	19
		+ 11	17
Sélénium d'arsenic			
temp. (°C)	E (k cal)		
46	45		
56	56		
65	63		
75	69		
81	77		
88	76		
97	70		

* Valeur extrapolée.

2. *Interprétation des résultats.* — La forme générale de ces courbes est la suivante : l'énergie E croît d'abord jusqu'au domaine de transformation (vers 10^{11} environ), où elle présente un maximum, puis décroît plus lentement vers les hautes températures ⁽⁹⁾.

Nous pouvons remarquer que l'allure de ces courbes est la même quelque soit le verre étudié. Nous pouvions le prévoir puisque la forme générale de la courbe représentant la variation de la viscosité en fonction de la température est elle-même semblable pour tous les verres.

Les courbes d'énergie d'activation des différents verres sont seulement déplacées le long des abscisses suivant les températures de leur domaine de transformation puisque le maximum d'énergie d'activation a lieu dans ce domaine. Dans les cinq exemples cités il semble aussi que selon le verre, le maximum des courbes d'énergie d'activation se déplace le long des ordonnées et dans le même sens que la température de ce maximum ; autrement dit plus le maximum est haut, plus sa température et celle du domaine de transformation est grande. Pour les 5 verres étudiés les valeurs de l'énergie d'activation maximum et les températures correspondantes sont données sur le tableau XI.

TABLEAU XI. — *Maximum d'énergie d'activation des verres*

	E (k cal)	Temp. (°C)	$\log \eta$
Borosilicate	130	635	11
Anhydride borique	100	275	11
Sulfure d'arsenic	80	155	10,2
Sélénure d'arsenic	75	85	11
Glycérol	40	— 70	10

La valeur que nous trouvons pour B_2O_3 (100 kcal) est différente de celle trouvée en général dans la littérature, qui est de l'ordre de 80 kcal [34, 36]. En étudiant la viscosité de ce verre à plus basse température qu'auparavant nous avons pu déterminer ce maximum avec une meilleure précision. Pour la même raison nous trouvons également une valeur différente pour le glycérol : 40 au lieu de 60 kcal mentionnée par Seddon [34].

Nous devons signaler ici que les valeurs de l'énergie d'activation sont peu précises. En effet le calcul est assez approximatif. De plus la courbe de variation de la viscosité doit être connue avec une grande exactitude et une faible différence dans le tracé de la courbe en partant des mêmes valeurs expérimentales entraîne des valeurs d'énergie d'activation très différentes.

La relation entre la température et le maximum d'énergie d'activation ne s'applique pas forcément à tous les verres. Dans notre travail nous avons choisi des verres très différents dont les domaines de transformation se situent sur toute l'échelle de température. Pour tous les verres courants qui ont des températures de transformation assez voisines, il est difficile de dire si cela est réalisé.

Dans le cas des 5 verres considérés sur la figure 16, cette relation peut être due

⁽⁹⁾ Plusieurs auteurs [15, 18, 33, 34] ont calculé également l'énergie d'activation de différents verres et ont obtenu des variations analogues à celles des courbes de la figure 16.

à l'influence de la composition sur la viscosité. En effet, d'après l'étude théorique de l'énergie d'activation [37 à 39], nous pouvons penser que celle-ci dépend de la force de liaison et de la solidité architecturale. Or, comme nous l'avons vu, l'ensemble de ces facteurs décroît du borosilicate à l'anhydride borique, puis aux sulfure et sélénure d'arsenic et enfin au glycérol.

7. Evolution comparée de la viscosité des différents verres. — Cette étude revient à comparer la pente de la courbe de $\log \eta$ qui sert à calculer l'énergie d'activation ; elle détermine aussi l'étendue du domaine de transformation et le « palier de travail » des verriers.

Nous examinerons l'intervalle de viscosité de 10^{15} à 10^{11} Po en remarquant que dans celui-ci la variation du logarithme de la viscosité est toujours à peu près linéaire en fonction de la température. Sur le tableau XII nous donnons les températures correspondant aux valeurs successives du $\log \eta$ de 15, 14, 13, 12 et 11 Po, ainsi que la pente moyenne de la courbe du logarithme de la viscosité en fonction de la température $\Delta \log \eta / \Delta T$.

TABLEAU XII. — Variation de la viscosité en fonction de la température

$\log \eta$ (Po)	15	14	13	12	11	$\left[\frac{\Delta(\log \eta)}{\Delta T} \right]$ moyen
Silice			1 250	1 312	1 376	1/63 = 0,016
Borosilicate	508	542	574	606	636	1/32 = 0,031
Crown	447	471	494	517	540	1/23 = 0,043
Flint	413	437	460			1/23 = 0,043
Phosphate		385	400	413		1/14 = 0,071
B ₂ O ₃	185	222	250	267	281	1/24 = 0,041
As ₂ S ₅	89	105	121	134	146	1/14 = 0,071
As ₂ Se ₅	51	60	69	77	86	1/9 = 0,111
Glycérol	— 110	— 100	— 92	— 84	— 76	1/8 = 0,125

En première approximation nous voyons que cette pente croît au fur et à mesure que la courbe de viscosité se situe dans un domaine de température plus bas, c'est-à-dire croît de la silice au glycérol. Il est en effet vraisemblable que la silice, qui possède une force structurale très grande, demandera une énergie (apportée par l'agitation thermique) assez élevée pour réduire cette force, ce qui se traduit par une variation faible de la viscosité par rapport à la température. Dans le cas du glycérol, au contraire, un petit apport d'énergie suffira à diminuer la force d'un ensemble architectural faible et la variation de la viscosité par rapport à la température sera grande.

Nous disons bien que ceci est approximatif ; cette règle n'est pas toujours valable, elle représente plutôt la tendance de la pente de la courbe de $\log \eta$ en fonction de la température.

Nous remarquerons sur le tableau XII que la valeur de $\Delta \log \eta / \Delta T$ est plus petite pour l'anhydride borique que pour les verres qui l'entourent. La courbe de $\log \eta$ de cette substance est située vers les basses températures en raison de son architecture structurale faible mais les liaisons intermoléculaires sont fortes, ce qui peut susciter une variation moins importante de la viscosité par rapport à la température en suivant le même raisonnement que pour la silice.

8. **Conclusion.** — L'étude de la viscosité de verres très différents apporte une contribution aux essais d'interprétation de l'effet de la composition et de la température sur cette propriété.

Les températures auxquelles la viscosité est 10^{13} Po, qui peuvent varier depuis 1 250° pour la silice jusqu'à — 90° pour le glycérol, ont été comparées entre elles, tout comme on compare celles des corps cristallins à leur point de fusion, sur la base de l'aspect géométrique des structures et de l'intensité des forces de liaison chimique. Cette comparaison ne peut conduire à aucune relation quantitative entre la viscosité d'un verre et sa composition chimique, car les facteurs structuraux prédominants sont très complexes. Toutefois nous avons trouvé que ces températures diminuaient progressivement en même temps que le degré de polymérisation des unités de construction qui a pour effet de diminuer la cohérence spatiale, c'est-à-dire entre les deux types extrêmes de structure des corps vitreux : structure hautement coordonnée formant un « réseau » continu dans quatre directions de l'espace comme la silice et structure essentiellement moléculaire comme celle des composés organiques.

L'étude de l'énergie d'activation confirme ce résultat. En effet le maximum de la courbe d'énergie d'activation suit la même variation que celle de la température à laquelle la viscosité est 10^{13} Po, c'est-à-dire qu'il s'abaisse au fur et à mesure de la diminution de la force de l'ensemble architectural (du borosilicate au glycérol par exemple).

Sur le plan pratique qui intéresse le palier de travail, il semble qu'il y ait, sauf pour l'anhydride borique, une relation approximative entre la pente de la courbe $\log \eta$ - T et le domaine de température où se situe cette courbe.

III. Influence du temps sur la viscosité

1. **Introduction.** — Au cours des précédentes mesures de viscosité, nous nous sommes aperçu que cette propriété pouvait varier avec le temps. Nous avons voulu approfondir ce problème peu étudié jusqu'ici [40 à 43].

Les mesures de stabilisation de la viscosité étant très longues, en général plusieurs centaines d'heures par expérience, nous n'avons fait une étude assez détaillée que pour un seul verre.

2. **Méthode expérimentale.** — La méthode employée reste la même que pour les mesures de viscosité en fonction de la température (chap. I), mais les expériences sont poursuivies pendant des temps beaucoup plus longs. Afin de contrôler l'état du verre, la baguette est accompagnée d'un petit échantillon témoin. Avant chaque expérience la baguette et le témoin sont traités à une certaine température suivant l'état à partir duquel on veut étudier le verre. Ce traitement réalisé, l'indice de réfraction du témoin (pour la raie $e = 546$ m μ du mercure) est mesuré à la température ambiante. Puis la baguette est introduite dans le tube de silice du dilatomètre et le témoin est placé dans le manchon cylindrique du four tout à côté du tube de silice renfermant la baguette. Lorsque l'expérience est terminée on mesure à nouveau l'indice de réfraction de l'échantillon témoin.

3. **Etude détaillée du borosilicate-crown B 1463.** — La viscosité de ce verre varie, entre les températures de 430 et 705°, de $10^{17,2}$ à 10^9 Po. Les déterminations de l'évolution de la viscosité en fonction du temps ont été faites dans la région de température intermédiaire, c'est-à-dire entre 500 et 600° C.

Deux séries d'expériences ont été réalisées : dans la première, les mesures ont été effectuées à diverses températures de stabilisation en partant d'échantillons ayant le même état thermique initial. Dans la deuxième, la température de stabilisation était identique mais les états thermiques initiaux des échantillons étaient différents.

1. **Etats thermiques initiaux identiques.** — La stabilisation de la viscosité est étudiée à plusieurs températures entre 500 et 600° C. L'état thermique initial dans cette série d'expériences est une trempe à 600° C. Avant chaque expérience la baguette et l'échantillon témoin sont portés à cette température pendant 1 h, puis refroidis rapidement à l'air jusqu'à la température ambiante. Les états thermiques initial et final sont repérés par la mesure de l'indice de réfraction.

La figure 17 montre la variation de la déformation de la baguette en fonction du temps à la température de 510° C. Celle-ci est d'abord très rapide, puis diminue progressivement et, au bout d'un certain temps, 220 h environ, elle devient linéaire c'est-à-dire qu'alors on a un écoulement « newtonien » ; la viscosité est constante. Cette courbe permet de calculer la variation de la viscosité à l'aide de la formule (2) (§ I.2), la valeur de dl/dt étant égale à la pente de la courbe. La figure 18 nous donne l'évolution de la viscosité du borosilicate à 510° calculée de cette façon. Celle-ci, qui s'élève à $10^{13,9}$ Po au début de l'expérience, augmente d'abord rapidement, puis se stabilise vers 220 h à $10^{15,54}$ Po.

L'indice de réfraction de l'échantillon témoin, trempé avant l'expérience, était $n_e = 1,5140$. En fin d'essai il avait la valeur de 1,5177 (voir fig. 6, courbe de Lebedeff).

La stabilisation de la viscosité du borosilicate a été ainsi étudiée à plusieurs autres températures après avoir subi initialement une trempe toujours semblable. Dans chaque cas les courbes représentatives de la variation de la déformation et de la viscosité de la baguette en fonction du temps présentent une forme similaire à celle des figures 17 et 18 ; seules les échelles diffèrent avec la température de

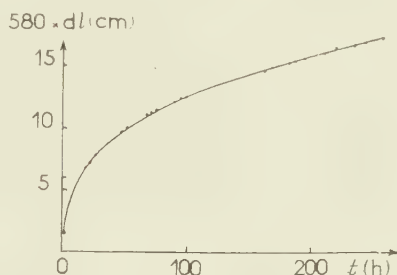


FIG. 17. — Déformation à 510° C du borosilicate B 1463.

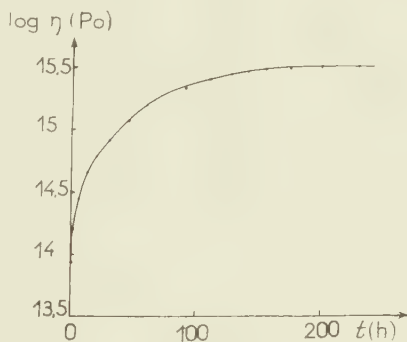


FIG. 18. — Stabilisation à 510° C de la viscosité du borosilicate B 1463.

l'expérience. Les résultats sont groupés sur le tableau XIII où nous donnons le logarithme de la viscosité correspondant aux temps indiqués à toutes les températures étudiées, pour les baguettes trempées à l'air à partir de 600° C.

TABLEAU XIII. — Stabilisation de la viscosité du borosilicate B 1463 trempé

500°		510°		520°		530°	
<i>t</i>	log η	<i>t</i>	log η	<i>t</i>	log η	<i>t</i>	log η
30 mn	13,81	30 mn	13,95	30 mn	13,81	30 mn	13,30
2 h 30 mn	14,18	2 h 30 mn	14,21	2 h 30 mn	14,18	2 h 30 mn	13,50
5 h	14,34	5 h	14,45	6 h	14,48	5 h	13,95
10 h	14,66	12 h	14,64	9 h	14,57	10 h	14,15
15 h	14,79	20 h	14,79	13 h	14,66	15 h	14,32
20 h	14,91	30 h	14,92	20 h	14,76	20 h	14,50
30 h	15,04	45 h	15,07	30 h	14,86	25 h	14,60
40 h	15,16	60 h	15,20	40 h	14,95	30 h	14,69
50 h	15,22	70 h	15,28	50 h	15,02	35 h	14,75
60 h	15,29	90 h	15,34	60 h	15,09	40 h	14,80
70 h	15,37	110 h	15,43	70 h	15,12	50 h	14,88
80 h	15,42	125 h	15,46	85 h	15,16	65 h	14,94
90 h	15,52	140 h	15,48	105 h	15,18		
110 h	15,60	155 h	15,50	125 h	15,23		
130 h	15,69	175 h	15,51	145 h	15,26		
150 h	15,76	200 h	15,52	165 h	15,28		
170 h	15,83	230 h	15,54	185 h	15,29		

550°		560°		570°		580°	
<i>t</i>	log η	<i>t</i>	log η	<i>t</i>	log η	<i>t</i>	log η
30 mn	13,12	30 mn	13,20	5 mn	12,34	5 mn	12,60
1 h 30 mn	13,42	1 h 30 mn	13,46	15 mn	12,61	15 mn	12,70
2 h 30 mn	13,59	2 h 30 mn	13,65	25 mn	12,74	30 mn	12,74
5 h	13,91	4 h	13,73	35 mn	12,84	50 mn	12,79
10 h	14,10	8 h	13,81	50 mn	12,91	1 h 10 mn	12,81
15 h	14,24	12 h	13,84	1 h 10 mn	13,02	3 h 20 mn	12,81
20 h	14,32	20 h	13,89	1 h 30 mn	13,09		
25 h	14,38	30 h	13,89	1 h 50 mn	13,15		
40 h	14,43			2 h 20 mn	13,24		
60 h	14,45			3 h 10 mn	13,22		
80 h	14,45						

Au début de l'expérience de valeur de log η est imprécise car il est difficile de connaître le moment exact où la baguette a atteint la température de l'essai et, de plus, la variation de log η à l'origine est très rapide ; aussi donnons nous comme première valeur de la viscosité, celle qui est obtenue après 30 mn, pour les expériences faites jusqu'à 570°, et après 5 mn pour celles faites à des températures supérieures.

Sur le tableau XIV, récapitulatif de toutes les mesures, nous indiquons à chaque température le logarithme de la viscosité au début de l'expérience et sa valeur limite désignée par log η_{∞} , le temps nécessaire à cette stabilisation, ainsi que les indices de réfraction au début et à la fin de l'expérience.

Les mesures d'indices de réfraction donnés sur ce tableau nous permettent de voir que les échantillons sont bien initialement dans le même état thermique caractérisé par une valeur de l'indice voisine de 1,514 0, alors que l'indice final atteint

sa valeur limite à la température de l'expérience et nous savons que celle-là décroît avec la température dans le domaine de transformation (voir fig. 6, la courbe de Lebedeff de ce verre).

TABLEAU XIV. — *Stabilisation de la viscosité et de l'indice du borosilicate B 1463*

Temp. (°C)	$\log \eta$ 30 mn	$\log \eta_{\infty}$	t	n_i	n_f
500	13,81	15,92*	300 h	1,514 1	1,517 5
510	13,95	15,54	220 h	1,514 5	1,517 7
520	13,81	15,29	170 h	1,514 6	1,517 7
530	13,30	15,02*	120 h	1,514 2	1,517 2
540	13,25	14,71	90 h	1,514 0	1,516 9
550	13,12	14,45	60 h	1,514 0	1,516 7
560	13,20	13,88	25 h	1,513 9	1,515 8
	$\log \eta$ 5 mn				
570	12,34	13,22	3 h	1,513 9	1,515 5
580	12,60	12,81	1 h 20 mn	1,514 3	1,515 7
590	12,46	12,46		1,514 0	1,515 5

* Valeur extrapolée.

2. *Etats thermiques initiaux différents.* — La deuxième série d'expériences a été faite sur un échantillon qui avait auparavant subi des traitements thermiques différents. Une baguette de verre préalablement laissée à 600° pendant 1 h puis refroidie rapidement à l'air, a été étudiée à 520° C (tableau XV) ; sa viscosité variait de $10^{13,70}$ à $10^{15,29}$ Po en 170 h (fig. 19a) et corrélativement l'indice de réfraction n_e augmentait de 1,514 6 à 1,517 7. Puis la même baguette a été de nouveau étudiée à 520°, après avoir été laissée pendant 70 h à 520° C, puis refroidie lentement. Dans ce cas la viscosité variait de $10^{15,19}$ à $10^{15,32}$ Po en 90 h ; l'indice de réfraction initial était $n_i = 1,517 0$ et l'indice final $n_f = 1,517 8$ (fig. 19b).

Une expérience analogue a été faite à 560° C (tableau XV). A cette température, la viscosité d'une baguette trempée à partir de 600° augmentait de $10^{12,90}$ à $10^{13,88}$

TABLEAU XV. — *Influence de l'état initial du verre sur la viscosité*

	$\log \eta_i$	$\log \eta_f$	n_i	n_f
<i>Expérience à 520° :</i>				
Echantillons trempés à partir de 600°.	13,70	15,29	1,514 6	1,517 7
Echantillons recuits à $T = 520^\circ$	15,19	15,32	1,517 0	1,517 8
<i>Expérience à 560° :</i>				
Echantillons trempés à partir de 600°.	12,90	13,88	1,513 9	1,515 8
Echantillons recuits à $T = 510^\circ$	14,29	13,77	1,518 0	1,515 7

pendant 25 h (fig. 20a) tandis que l'indice de réfraction n_e s'élevait de 1,513 9 à 1,515 8. Ensuite, après un traitement préalable de 95 h à 510° et un refroidisse-

ment lent, la viscosité de cette baguette, toujours à 560°, diminuait de $10^{14,29}$ à $10^{13,77}$ Po en 20 h (fig. 20b) et l'indice de réfraction n_D diminuait en même temps de 1,518 0 à 1,515 7.

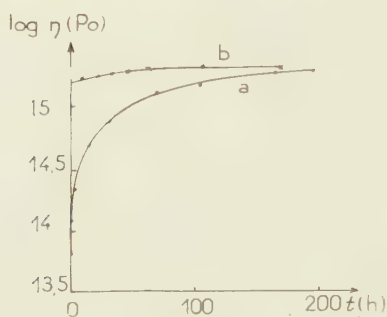


Fig. 19. — Stabilisation à 520° de la viscosité du borosilicate B 1463 : a) échantillon trempé auparavant à partir de 600°; b) échantillon recuit auparavant 70 h à 520°.

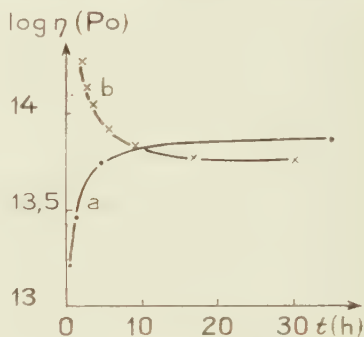


Fig. 20. — Stabilisation à 560° de la viscosité du borosilicate B 1463 : a) échantillon trempé auparavant à partir de 600°; b) échantillon recuit auparavant 95 h à 510° C.

4. **Etude complémentaire de quelques verres.** 1. *Crown B 0061.* Les différences caractéristiques de ce verre ont été données au chapitre précédent. Sa composition n'est pas très différente de celle de deux autres crowns dont Lillie [40] et Dale & Stanworth [41] ont étudié la variation de la viscosité avec le temps. Nous avons mesuré la stabilisation de la viscosité de ce verre à la température de 450° sur une baguette qui avait été auparavant portée à 550° pendant 1 h puis refroidie rapidement à l'air. Les résultats sont indiqués sur le tableau XVI.

TABLEAU XVI. — Viscosité du crown B 0061 à 450° en fonction du temps

t (h)	$\log \eta$
1	13,83
3	14,06
5	14,33
7	14,47
9	14,54
12,5	14,67
17,5	14,77
22,5	14,83
27,5	14,89
35	14,94
45	14,97
55	14,98
65	14,98
75	14,98

TABLEAU XVII. — Viscosité du flint B 6843 à 400° en fonction du temps

t (h)	$\log \eta$
1	13,85
3	14,20
5	14,40
7	14,50
9	14,62
12	14,72
16	14,82
20	14,94
25	15,09
33	15,24
43	15,34
53	15,37
63	15,40
73	15,39

2. *Flint B 6843.* — De même que pour le crown les caractéristiques de ce verre ont été données précédemment (§ II.2 et fig. 7b). La variation de la viscosité en fonction du temps de ce verre a été étudiée à 400°, l'échantillon ayant été au préalable maintenu 1 h à 500° et refroidi brusquement à l'air. Le tableau XVII donne les résultats.

3. *Verre d'anhydride borique.* — L'évolution de la viscosité de l'anhydride borique vitreux avec le temps a été mesurée aux deux températures suivantes : 150 et 115° C. Il n'a pas été possible de contrôler l'état thermique des échantillons par des mesures d'indice de réfraction étant donnés la mauvaise qualité optique de ceux-ci et leur caractère hygroscopique. A 150° l'étude a été faite sur une baguette qui venait d'être coulée, c'est-à-dire à l'état de forte trempe. La viscosité varie de $10^{13,47}$ à $10^{15,50}$ Po en 60 h (fig. 21 et tableau XVIII). Les mesures à 115° ont été effectuées au contraire sur une baguette recuite 680 h à 115°, toutefois la viscosité présentait encore une légère augmentation en fonction du temps (tableau XVIII).

TABLEAU XVIII. — Viscosité de l'anhydride borique vitreux en fonction du temps

150°		115°	
t (h)	log η	t (h)	log η
0,5	13,47	10	16,01
1,5	14,24	30	16,11
3	14,58	50	16,19
5	14,82	70	16,25
10	15,06	90	16,28
20	15,30	110	16,22
40	15,44	130	16,28
60	15,50	150	16,30
80	15,50	170	16,33
		190	16,32

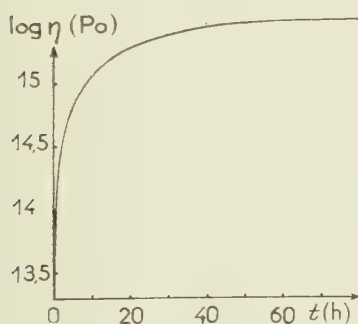


FIG. 21. — Stabilisation à 150° de la viscosité de l'anhydride borique vitreux.

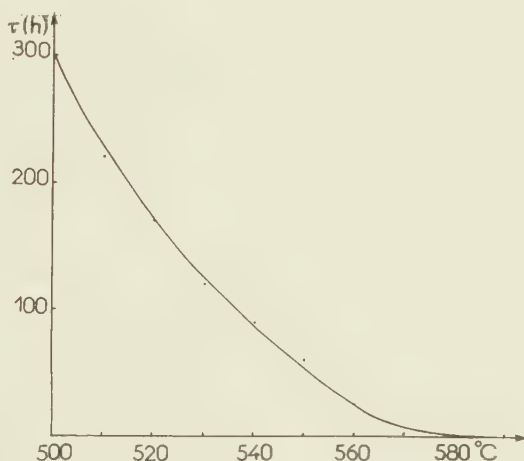


FIG. 22. — Durée de stabilisation du borosilicate B 1463 en fonction de la température.

5. *Discussion des résultats.* — A partir des mesures faites sur le borosilicate, nous pouvons tirer plusieurs conclusions.

1. *Influence de la température sur la stabilisation de la viscosité.* — La durée de stabilisation de la viscosité diminue lorsque la température croît : à 500° elle est de 300 h environ et à 580° elle n'est plus que de 80 mn, enfin à 590° l'état du

verre varie peu (car la trempe a eu lieu à partir de 600°) et la viscosité reste inchangée. La figure 22 nous montre la variation de cette durée de stabilisation τ en fonction de la température. Pour ce borosilicate et dans l'intervalle de température étudié, c'est-à-dire entre 500 et 600°, τ satisfait à l'équation empirique

$$(5) \quad \tau = \eta e^{-A/T},$$

où A est un paramètre et T la température absolue.

2. *Influence de l'état thermique initial sur la stabilisation de la viscosité.* — La viscosité atteint sa valeur limite à la température de l'essai d'une façon différente suivant l'état thermique initial. Celui-ci est contrôlé par l'indice de réfraction. Ainsi à 520° (fig. 19), l'échantillon trempé à 600° présente un indice faible 1,514 6 ; mais en fin d'essai il a atteint sa valeur limite 1,517 7, alors que cet échantillon recuit 70 h à 520° présente déjà un indice assez élevé 1,517 0, qui augmentera encore un peu au cours de l'expérience jusqu'à la valeur limite 1,517 8 pratiquement

identique à celle obtenue avec la baguette trempée.

Enfin à 560° (fig. 20) on a toujours l'augmentation d'indice de l'échantillon trempé à 600° de 1,513 9 à 1,515 8, valeur limite à la température de l'expérience, alors que s'il a été recuit très longtemps à 510° il présente une valeur initiale élevée 1,518 0 qui diminuera au cours de l'expérience pour atteindre une valeur limite très peu différente de celle obtenue avec l'échantillon trempé (1,515 7). On peut dire que

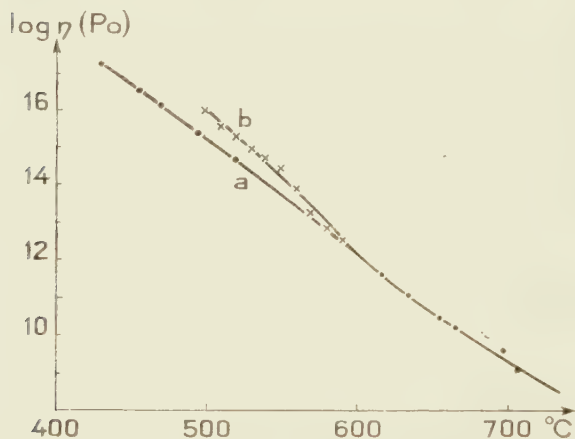


FIG. 23. — Viscosité du borosilicate B 1463 :
a) non stabilisé, b) stabilisé.

l'échantillon trempé à 600° possède une structure correspondant à une température supérieure à celle de l'expérience et au contraire l'échantillon recuit à 510° possède une structure correspondant à une température inférieure à celle de l'essai.

La similitude entre l'influence de l'état thermique sur l'évolution de la viscosité et de l'indice de réfraction en fonction du temps nous amène à cette conclusion générale : la viscosité atteint sa valeur limite à la température de l'essai soit en augmentant, soit en diminuant, suivant que le verre possède une structure correspondant à une température supérieure ou inférieure à celle de l'expérience.

En conséquence directe de l'influence de l'état thermique initial du verre sur la viscosité, on devra définir celui-ci avant toute mesure de la viscosité en fonction de la température, et, dans le cas d'un échantillon trempé, il faudra prolonger la

mesure pendant un temps suffisamment long pour être sûr d'atteindre la valeur limite. Ainsi si l'on compare les résultats du tableau XIV à ceux du tableau IV qui donnent la viscosité en fonction de la température, on s'aperçoit que les valeurs de la viscosité limite obtenues lorsque la durée de stabilisation est assez longue sont plus élevées que les valeurs trouvées précédemment (fig. 23). Il est vraisemblable que lors des premières mesures le verre n'était pas très bien recuit et la variation de la déformation visqueuse semblait linéaire en fonction du temps parce qu'elle était étudiée dans un intervalle de temps plus restreint.

6. Durée de stabilisation des différents verres. — 1. Etude comparative. Les mesures effectuées sur plusieurs verres vont nous permettre de comparer les durées de stabilisation de leur viscosité.

En premier lieu la stabilisation de la viscosité des borosilicates est beaucoup plus lente que celle des autres verres crown, flint ou anhydride borique. Ce fait avait déjà été signalé par Dale & Stanworth [41] en la comparant à celle d'un crown. Toutefois leur domaine d'étude est situé entre 10^{11} et $10^{13,8}$ Po où les durées de stabilisation sont très courtes et l'on peut alors difficilement comparer les temps expérimentaux.

Le crown étudié par Lillie [40] et le crown B 0061 ont des durées de stabilisation très voisines. Il faut 50 h environ pour que la viscosité initiale du verre de Lillie (10^{14} Po) atteigne sa valeur limite de $10^{15,10}$ et 50 h également pour que le crown B 0061, qui avait à l'origine une viscosité de $10^{13,5}$, arrive à sa valeur d'équilibre de $10^{14,98}$ Po (fig. 24).

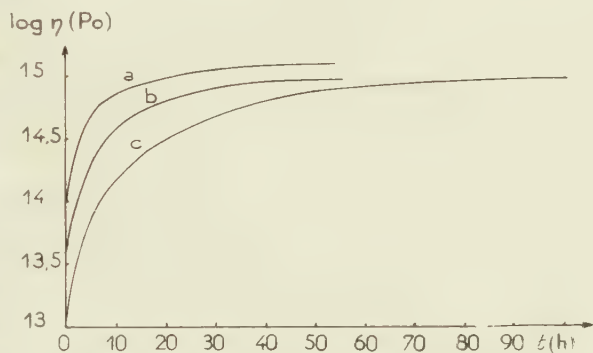


Fig. 24. — Comparaison des durées de stabilisation de plusieurs verres : a) crown de Lillie, b) crown B 0061, c) borosilicate B 1463.

Ces durées de stabilisation sont très inférieures à celle du borosilicate B 1463 qui met à peu près 120 h pour une variation de viscosité de $10^{13,1}$ à $10^{15,02}$ Po, cette dernière valeur étant toujours la valeur limite (fig. 24).

On peut comparer les durées de stabilisation de ces trois verres bien que les viscosités initiales soient différentes (le crown B 0061 est moins trempé que le borosilicate et le verre de Lillie moins trempé que les deux autres), car lorsque la trempe est grande, la variation de la viscosité est très rapide. Il suffit de 2 h au crown B 0061 pour rattraper la valeur de départ du verre de Lillie et de 2 h également pour que le borosilicate atteigne la valeur initiale du crown B 0061 (fig. 24).

Enfin le flint et l'anhydride borique ont des durées de stabilisation encore plus courtes que celles des verres précédents. En 70 h le flint atteint la valeur d'équilibre de $10^{15,4}$ Po et il suffit de 60 h pour que le verre d'anhydride borique arrive

à la viscosité limite de $10^{15,5}$ Po. Pour ces deux verres la valeur initiale de la viscosité était voisine de $10^{13,5}$ Po ⁽¹⁰⁾.

On peut voir sur le tableau XIX la comparaison entre les vitesses de stabilisation des différents verres.

TABLEAU XIX. — *Comparaison des durées de stabilisation des différents verres*

	Borosilicate B 4463			Crown B 0061	Crown Lillie			Flint B 6843	B ₂ O ₃
Log η	13,9	13,3	13,1	13,5	14,3	14	13,7	13,5	13,5
Log η_α	15,5	15	14	15	15,5	15,1	14,4	15,4	15,5
$\tau(h)$	220	120	60	50	100	50	20	70	60

2. *Interprétation.* — Il est possible que la durée de stabilisation des borosilicates soit en corrélation avec les nombreux effets anormaux observés dans les borosilicates à fort pourcentage de silice [44]. D'après Jdanov [45] il faut considérer les verres du système SiO₂-B₂O₃ comme présentant une « micro-hétérogénéité ». Chacun des composants forme une structure particulière indépendante qui a la forme d'un « réseau » tridimensionnel d'agrégats. L'imbrication de ces deux structures nécessitera un temps plus long de réarrangement structural pendant le recuit.

De façon plus générale, nous avons dit que le borosilicate était le plus long à se stabiliser, puis les crowns, le flint et enfin l'anhydride borique. Nous retrouvons ainsi le même ordre que celui du tableau IX donnant les températures auxquelles la viscosité est égale à 10^{13} Po. Il semble donc que l'on puisse relier ces différences de durée de stabilisation de la viscosité à l'influence des facteurs structuraux intervenant dans l'étude de cette propriété. Plus les liaisons entre les ions seront fortes et plus l'ensemble architectural sera solide, plus le temps nécessaire pour acquérir la structure correspondant à la température de stabilisation sera long. Or l'importance de ces facteurs structuraux décroît du borosilicate au crown, puis au flint et enfin à l'anhydride borique.

Remarquons enfin que les mesures de la viscosité sont particulièrement propices à la comparaison des durées de stabilisation des différents verres. En effet la viscosité est la seule caractéristique qui soit indépendante de la nature du verre surtout dans le domaine de transformation où d'autres constantes physiques comme l'indice de réfraction et la densité ont des valeurs très différentes suivant le verre envisagé.

7. *Interprétation de l'expérience de Dale et Stanworth.* Cette étude de la stabilisation de la viscosité nous permet d'interpréter le comportement anormal des verres de borosilicate lors de l'expérience réalisée par Dale & Stanworth [41].

⁽¹⁰⁾ En étudiant le verre d'anhydride borique on s'aperçoit que la valeur initiale de la viscosité n'est pas le facteur le plus important. En effet ce verre venant d'être coulé était fortement trempé et la valeur initiale du logarithme de la viscosité était très faible (13,4) ce qui ne l'empêche pas de se stabiliser très vite.

En maintenant à 595° un fil de borosilicate C 9 venant d'être étiré, ces auteurs ont observé la stabilisation en 1 500 mn. En le portant ensuite à 610° , l'équilibre était atteint très rapidement. Enfin en renouvelant l'expérience à 595° il suffisait de 50 mn pour le stabiliser (fig. 25).

L'explication nous semble être la suivante.

1^o Lorsque le verre vient d'être étiré, il est dans un état bien trempé et la première stabilisation à 595° demande un certain temps. En partant au contraire de ce verre déjà stabilisé, l'équilibre sera atteint à 610° ou à 595° , en un temps très rapide, d'autant plus qu'aux viscosités limites, voisines de 10^{13} Po, l'état thermique final diffère peu (¹¹).

2^o L'augmentation de viscosité de $10^{12,7}$ à $10^{13,6}$, qui a lieu en 50 mn au cours

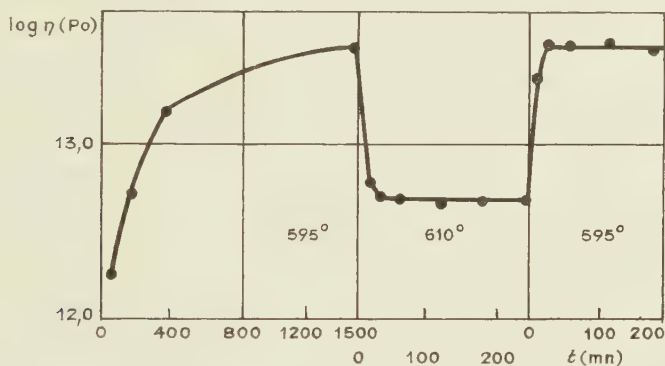


FIG. 25. — Expérience de Dale & Stanworth.

de la deuxième stabilisation à 595° , ne peut être comparée à la variation entre les mêmes valeurs de viscosité de l'échantillon fraîchement étiré qui demande 1 200 mn. puisque la température initiale n'est pas identique. Pendant la deuxième stabilisation elle correspond à la variation de la viscosité du verre dans un état identique ou presque, d'une température à une autre et sera presque instantanée. Pendant la première stabilisation elle correspond à la variation de la viscosité du verre à une température identique mais d'un état thermique à un autre et s'effectuera pendant un temps très long.

8. Recherche d'une loi de stabilisation. — 1. *Comparaison à la stabilisation de l'indice de réfraction.* — Il nous a paru intéressant de comparer les durées de stabilisation de la viscosité à celles de l'indice de réfraction.

Des mesures de stabilisation de l'indice de réfraction du borosilicate ont été faites au laboratoire, à différentes températures de traitement entre 500° et 600° . Elles étaient effectuées à la température ambiante sur de petits échantillons trempés. Sur la figure 26, on voit par exemple la variation de l'indice de réfraction (courbe b) de ce verre à 500° ; il se stabilise au bout de 300 h environ. Si nous revenons aux

(¹¹) Nous pouvons le voir sur le tableau XIV d'après les mesures terminales de l'indice de réfraction aux températures où la viscosité limite est voisine de 10^{13} (560, 570 et 580° pour le borosilicate B 1463).

deux mesures que nous avons faites avant et après la stabilisation de la viscosité à la même température de 500° (tableau XIV), nous voyons qu'elles se situent très bien sur la courbe : $n = 1,514\ 1$ au temps 0 et $n = 1,517\ 5$ au bout de 170 h. Nous avons porté sur la même figure (courbe a) le logarithme de la viscosité en fonction du temps et l'examen des deux courbes montre aussitôt que l'évolution de ces deux caractéristiques est tout à fait similaire.

La durée de stabilisation de l'indice de réfraction du flint B 6843 a été mesurée également au laboratoire [15], elle était à peu près similaire à celle que nous avons trouvée pour la stabilisation de la viscosité.

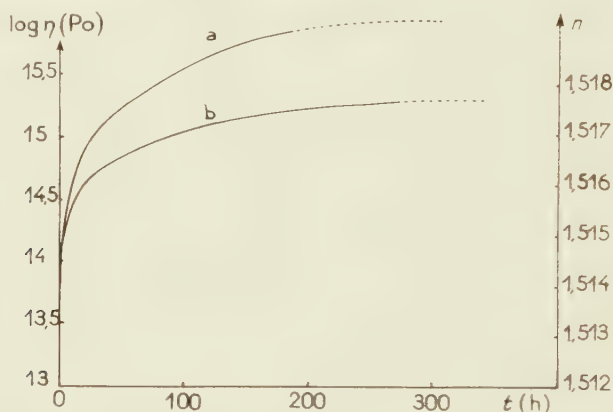


FIG. 26. — Stabilisation à 500° C du borosilicate B 1463 : a) viscosité ; b) indice de réfraction.

2. *Essai des formules empiriques de stabilisation.* — Etant donnée la similarité qui semblait exister entre la stabilisation de l'indice de réfraction et celle du logarithme de la viscosité, nous avons essayé d'appliquer à la viscosité les différentes formules proposées pour représenter la loi de stabilisation de l'indice.

Ces différentes équations sont données ci-après dans lesquelles A et B sont des constantes, n_{∞} la valeur limite de l'indice de réfraction et t le temps :

$$(6) \quad \frac{dn}{dt} = A(n_{\infty} - n) \quad \text{Mme Winter [46],}$$

$$(7) \quad \frac{dn}{dt} = A(n_{\infty} - n)^2 \quad \text{McMaster [47],}$$

$$(8) \quad \frac{dn}{dt} = A(n_{\infty} - n) e^{n/B} \quad \text{Collyer [48].}$$

Une équation du même genre a été employée par Lillie [40] pour la stabilisation de la viscosité :

$$(9) \quad \frac{d\eta}{dt} = A(\eta_{\infty} - \eta)/\eta.$$

En remplaçant n par η dans ces différentes formules, nous avons constaté que c'était la première [équation (6)] qui s'appliquait le mieux aux mesures de la variation de la viscosité en fonction du temps. En intégrant cette équation, on obtient

$$(10) \quad \log(\eta_{\infty} - \eta) = K_1 - K_2 t,$$

où K_1 et K_2 sont des constantes, c'est-à-dire que $\log(\eta_\infty - \eta)$ doit être une fonction linéaire du temps. C'est ce que nous vérifions sur la figure 27 pour l'anhydride borique à 150°. Dans ce cas en effet la formule (10) s'applique tout à fait bien. Dans le cas du borosilicate B 1463, elle ne s'applique pas absolument au début de la courbe qui y présente une faible courbure (fig. 28).

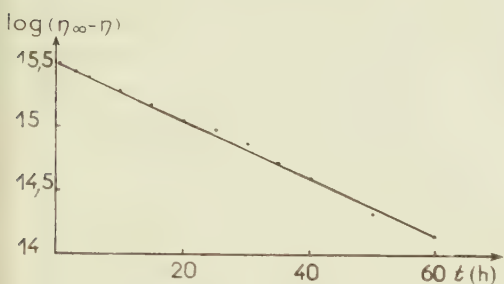


FIG. 27. $\log(\eta_\infty - \eta)$ en fonction du temps pour B_2O_3 à 150°.

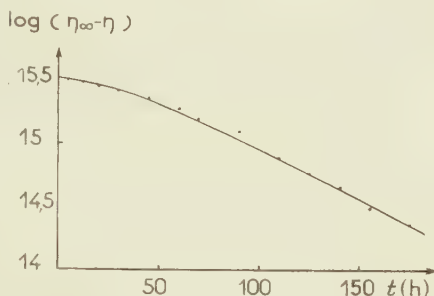


FIG. 28. $\log(\eta_\infty - \eta)$ en fonction du temps pour le borosilicate B 1463 à 510° C.

3. Interprétation de l'écart aux formules empiriques. — Du fait de la complexité du borosilicate, le processus de stabilisation est sans doute moins simple que celui de B_2O_3 . Mais une autre explication nous semble aussi probable. Le verre auquel cette loi s'applique le mieux est l'anhydride borique ; tous les autres pour lesquels elle s'applique moins bien, surtout au début de la stabilisation, sont des verres d'optique, c'est-à-dire des verres réalisés dans les meilleures conditions de fabrication et ayant subi au cours de celle-ci un refroidissement très lent. Ils sont en général très bien stabilisés et même la trempe que nous leur avons fait subir n'est pas comparable à celle de l'anhydride borique coulé après fusion, directement sur un marbre. La variation très grande de la viscosité de ce verre fortement trempé entraîne $\log(\eta_\infty - \eta)$ à varier linéairement avec le temps.

Les autres formules (7), (8), (9) mentionnées plus haut ne s'appliquent ni à B_2O_3 ni aux autres verres. La formule (7) de McMaster donne, après intégration,

$$(11) \quad 1/(\eta_\infty - \eta) = K_1 + K_2 t,$$

où K_1 et K_2 sont des constantes, c'est-à-dire que $1/(\eta_\infty - \eta)$ doit être une fonction linéaire du temps ; or en prenant le logarithme de cette quantité on retrouve, au signe — près, la condition de l'équation (10) qui, nous l'avons vu, est en général linéaire.

La même remarque peut être faite pour l'équation (9) de Lillie qui donne, après transformation, l'équation

$$(12) \quad \log(\eta_\infty - \eta) + \frac{\eta}{K_1} = K_2 - K_3 t$$

dont le premier terme est égal à l'un des membres de l'équation (10).

9. Corrélation entre la stabilisation de la viscosité et celle de la densité. — On sait que la densité d'un verre évolue en fonction du temps (Daragan [49], Ritland

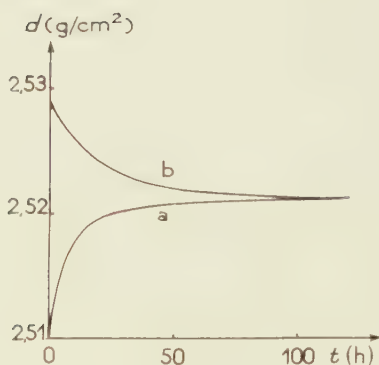


FIG. 29. — Stabilisation à 520° C de la densité d'un borosilicate: a) échantillon trempé auparavant à partir de 600° C; b) recuit auparavant 6 semaines à 490° C (d'après Ritland).

[50]). Cette évolution est tout à fait comparable à celles de l'indice de réfraction et de la viscosité. Si le verre est trempé, c'est-à-dire possède une structure correspondant à une température plus élevée que celle de l'expérience, sa densité augmentera jusqu'à la valeur d'équilibre. Au contraire si le verre est recuit à une température inférieure à celle de l'expérience, sa densité diminuera vers sa valeur limite (fig. 29 d'après Ritland).

L'étude d'un changement de densité revient à celle d'un changement de volume ou de dimensions d'un échantillon; or le calcul de la viscosité se fait, dans la méthode que nous avons employée, à partir d'une mesure de variation de longueur par rapport au temps. La formule qui donne la viscosité s'écrit

$$(2) \quad \eta = \frac{P l g}{3S (dl/dt)}.$$

Pendant une mesure le poids appliqué est constant, les variations absolues de la longueur et de la section sont négligeables alors que la variation relative de la longueur par rapport au temps est très importante. On peut donc poser

$$P l g 3S = \text{Cte} = A$$

et on obtient

$$(13) \quad \eta = \frac{A}{dl/dt}$$

Dans ce paragraphe nous essaierons de voir s'il existe effectivement une corrélation entre la variation de la viscosité et celle de la densité en fonction du temps. Nous étudierons successivement les trois cas qui peuvent se présenter: verre déjà stabilisé, verre trempé à une température supérieure à celle de la stabilisation et verre recuit à une température inférieure à celle de la stabilisation. Enfin nous verrons les conséquences déduites de cette corrélation.

a) *Lorsque le verre est déjà stabilisé*, nous savons que la déformation dl , sous l'action du poids P , qui dans le cas de nos expériences est une contraction, est proportionnelle au temps; on a dl/dt constant et l'on dit que l'écoulement est newtonien.

b) *Si le verre est trempé*, la variation de longueur de l'échantillon n'est plus proportionnelle au temps. La valeur de dl/dt est d'abord très grande. Elle diminue ensuite jusqu'à devenir constante. Ceci correspond à une valeur de η faible d'abord, qui augmente ensuite jusqu'à sa valeur limite (fig. 18 et 19).

On peut penser, d'après la définition même de la viscosité, que seule la valeur finale de dl/dt , qui est constante, est due à l'écoulement visqueux et que le sup-

plément de variation de longueur est dû à la stabilisation de la densité. On écrirait ainsi ⁽¹²⁾

$$(14) \quad (dl/dt)_{\text{obs.}} = \pm (dl/dt)_{\text{écol.}} + (dl/dt)_{\text{dens.}}$$

où la contraction dl/dt observée en fonction du temps est égale à la somme des changements de longueur par écoulement visqueux d'une part et par variation de densité d'autre part. La variation de longueur due à la stabilisation de la densité est une contraction. En effet la densité d'un verre trempé augmente en fonction du temps jusqu'à la valeur d'équilibre (fig. 29).

Or

$$(15) \quad \frac{\Delta l}{l} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta d}{d}$$

et la longueur variera en sens inverse de la densité.

Dans le cas de nos expériences où les mesures sont faites par une méthode de

compression, le terme dû à l'écoulement visqueux sera aussi une contraction et les deux phénomènes s'ajoutent. C'est ainsi que sur la courbe c de la figure 30 nous avons porté la variation de longueur de l'échantillon observée. Elle

peut être considérée comme la superposition des deux courbes a et b. La courbe a représente la contraction due à la viscosité, sa pente uniforme est identique à celle de la courbe c lorsqu'elle devient linéaire.

La courbe b représente la contraction due à la densité. Cette courbe b est tout à fait semblable à celles obtenues par Daragan et Ritland, c'est-à-dire présente une variation rapide au début qui diminue ensuite puis se stabilise à une valeur constante. En calculant la variation totale de densité correspondant à cette contraction, on trouve la valeur de $13 \cdot 10^{-3}$; elle est en accord avec celles données par Daragan et Ritland (sur la figure 29, la variation de d est $11 \cdot 10^{-3}$).

Quand les mesures sont faites par une méthode d'élongation, le terme dû à la viscosité est au contraire un allongement [signe — dans l'équation (14)]. Il dimi-

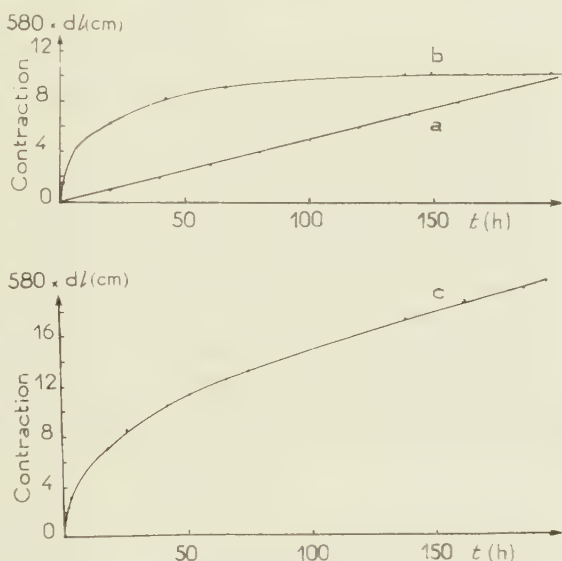


FIG. 30. — Déformation à 520° du borosilicate B 1463 trempé: a) contraction due à l'écoulement visqueux; b) contraction due à la densité; c) contraction observée.

(12) Dans cette équation le signe + est relatif à une contraction.

nuera la contraction produite par l'évolution de la densité. C'est ce qui a été signalé par Watanabe et ses collaborateurs [43] dans la deuxième partie de leur étude concernant des fibres de verre.

c) Si le verre est recuit puis étudié à une température supérieure à celle du recuit, nous savons, d'après les expériences de Rittland [50], que la densité diminue jusqu'à la valeur d'équilibre, c'est-à-dire que la longueur augmente. L'équation (14) s'écrirait donc dans ce cas ⁽¹³⁾

$$(16) \quad (dl/dt)_{\text{obs.}} = \pm (dl/dt)_{\text{écoul.}} - (dl/dt)_{\text{dens.}}$$

C'est ce que nous avons vérifié dans nos expériences. Nous donnons par exemple sur la figure 31 (courbe c) la variation de la déformation du borosilicate B 1463 à 560° après un très bon recuit : 95 h à 510°. Nous pouvons voir qu'au début de

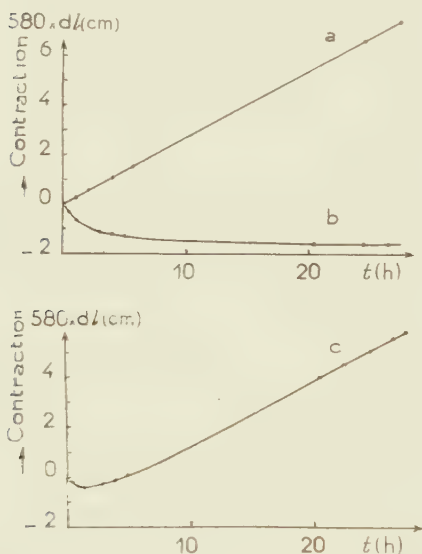


FIG. 31. — Déformation à 560° C du borosilicate B 1463 recuit : a) contraction due à l'écoulement visqueux ; b) dilatation due à la densité ; c) déformation observée.

la courbe il se produit pendant les premières heures un allongement suivi de la contraction habituelle. Cet allongement se traduirait dans le calcul de la viscosité par une valeur négative de celle-ci, ce qui est manifestement invraisemblable. Au contraire cette courbe s'explique facilement d'après l'équation (16). Au début de la stabilisation, l'allongement provoqué par la variation de la densité est grand et sera supérieur à la contraction due à la viscosité. On peut donc penser que la courbe c résulte de la superposition des deux courbes a et b. La courbe a serait la contraction linéaire sous l'action du poids et la courbe b l'allongement dû à la diminution de la densité. D'après cette courbe b, on peut calculer la diminution de la densité correspondant à cet allongement. On trouve une variation de densité totale de $2 \cdot 10^{-3}$, ce qui est assez faible, mais à cette température nous avons vu que la stabilisation du borosilicate était assez rapide et la variation des différentes propriétés est peu importante.

Il nous semble donc légitime de penser que les deux processus de variation de la viscosité et de la densité avec le temps de verres non stabilisés sont liés l'un à l'autre et sont la manifestation du même phénomène c'est-à-dire du changement de degré d'association d'un verre en fonction de son traitement thermique.

Cette conclusion explique le désaccord apparent qui existe entre la définition

⁽¹³⁾ Comme dans l'équation (14) le signe + est relatif à une contraction.

même de la viscosité (déformation à *vitesse constante* d'un échantillon soumis à une force externe) et son évolution en fonction du temps.

On peut se demander pourquoi la variation de la densité qui est assez faible, à peu près 2/100 de sa valeur dans le cas de la figure 31, entraîne une variation si grande de la viscosité ; dans le même exemple la viscosité finale est 30 fois supérieure à la viscosité initiale.

L'explication est simple : la mesure de la variation de la densité revient en fait à une mesure de la variation totale Δl de longueur de l'échantillon,

$$(17) \quad \frac{\Delta d}{d} = -3 \frac{\Delta l}{l},$$

variation qui est faible tandis que dans le cas de la viscosité, on tient compte de la variation dl/dt de longueur par rapport au temps et cette valeur change énormément pendant la durée de l'expérience :

$$(18) \quad \eta = \frac{A}{dl/dt},$$

$$d\eta = \frac{(dl/dt)_0 - (dl/dt)_\infty}{(dl/dt)_\infty} \eta.$$

10. Conséquences de cette corrélation. — 1. Influence de la charge sur la courbe de dilatation. — Cette corrélation entre les deux propriétés est valable aussi bien dans l'étude de la viscosité que dans celle de la densité. Ainsi par exemple, au cours des mesures de dilatation, donc de densité, effectuées par une méthode faisant intervenir une pression comme c'est le cas du dilatomètre de Chevenard ⁽¹⁴⁾ la charge provoquera un écoulement visqueux qui pourra entraîner des modifications dans la courbe de dilatation. Ainsi Klemm & Berger [51] ont trouvé que la température de ramollissement diminuait lorsque la charge augmentait. En réalité, l'écoulement visqueux augmentait aussi et provoquait une contraction diminuant apparemment la dilatation et, par conséquent, la température de ramollissement.

2. Influence de la trempe sur la courbe de dilatation. — Cette influence de la trempe sur la courbe de dilatation n'est pas à proprement parler due à la viscosité mais plutôt à la variation de densité avec le temps du verre non stabilisé.

Nous savons en effet qu'au cours de la dilatation d'un verre fortement trempé, une contraction se superpose à la dilatation normale à une température un peu inférieure à celle du domaine de transformation de sorte que pendant un moment le verre paraît avoir un coefficient de dilatation négatif (fig. 32 d'après Turner & Winks) [52]. Primitivement nous pensions que cette contraction résultait de la variation de la viscosité du verre trempé en fonction du temps. En effet nous avons vu que celle-ci était très rapide au début de la stabilisation et elle aurait pu être plus grande que l'allongement résultant de la dilatation.

Mais, puisque nous pensons que cette évolution de la viscosité du verre non sta-

(14) Ce n'est pas le cas des mesures de Daragan et de Ritland faites par une méthode de stéréotypage.

bilisé est due à la variation de la densité, la contraction observée pendant la dilatation d'un verre trempé provient alors de cette variation de la densité du verre non stabilisé. Nous savons que dans le cas d'une trempe, c'est une contraction assez importante au début de l'évolution (fig. 29) ; elle sera plus grande que l'allongement dû à la dilatation et ceci explique la contraction observée.

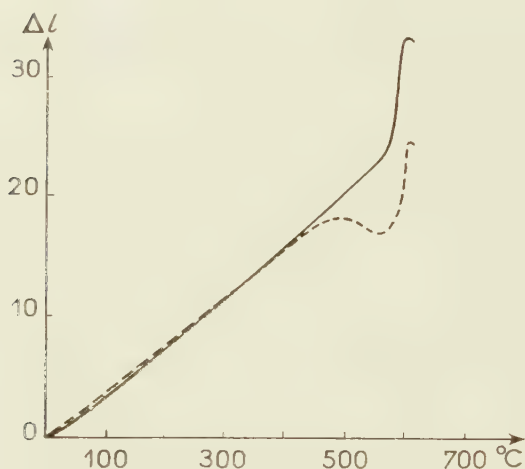


Fig. 32. — Dilatation d'un verre recuit (—) ou trempé (----), d'après Turner & Winks.

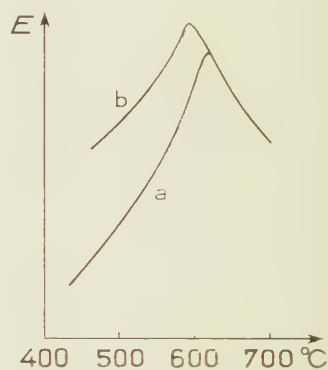


Fig. 33. — Energie d'activation du borosilicate B 1463 : a) non stabilisé, b) stabilisé.

11. Etude de l'énergie d'activation du verre stabilisé. -- Dans le paragraphe II.6 nous avons calculé l'énergie d'activation du processus d'écoulement à partir des valeurs de la viscosité en fonction de la température. Or nous venons de voir que ces valeurs étaient légèrement inférieures aux viscosités limites obtenues, si on laissait au verre un temps de stabilisation assez long. On peut étudier quelles sont alors les nouvelles valeurs d'énergie d'activation obtenues avec le verre stabilisé. Sur la figure 33 nous avons porté les valeurs de l'énergie d'activation du borosilicate B 1463, non stabilisé (courbe a) et stabilisé (courbe b). La courbe pour le verre stabilisé se situe à peu près parallèlement et un peu au-dessus de celle du verre non stabilisé. Ce résultat est vraisemblable car le verre stabilisé possède une structure plus ordonnée et le processus d'écoulement nécessitera une énergie d'activation plus élevée.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans cette contribution à la connaissance de la viscosité η des substances vitreuses, nous avons étudié les trois facteurs primordiaux influençant cette propriété : la composition, la température et le temps.

Les mesures de viscosité dans l'intervalle 10^9 à 10^{17} Po ont été réalisées en déterminant la déformation isotherme acquise par une baguette de verre, sous l'action d'une force constante.

Quelques mesures ont pu être effectuées également vers 10^{20} Po en étudiant

la courbure obtenue par une lame de verre soumise à une charge pendant plusieurs mois.

Nous nous sommes efforcée de faire porter cette étude sur des éléments formateurs de verre très variés, en premier lieu un certain nombre de verres à base d'oxydes : de silicium dans un borosilicate, un crown et un flint, de bore, dans le même borosilicate et dans l'anhydride borique, de phosphore, joint au bore et à l'aluminium dans un verre de phosphate, puis un verre à base de sulfure (sulfure d'arsenic), et un autre à base de sélénure (sélénure d'arsenic), enfin une substance vitreuse organique, le glycérol.

1. L'influence de la *composition* sur la viscosité de ces verres est assez marquée. Elle se manifeste par le déplacement de la courbe de viscosité le long de l'échelle de température.

Nous avons choisi de comparer pour chaque substance la température T_{13} correspondant à la viscosité de 10^{13} Po comme représentative de celle du domaine de transformation et aussi parce que cette valeur ne peut être entachée d'erreur, même si le verre n'est pas bien stabilisé, car la durée de relaxation à cette viscosité est très courte et de l'ordre de celle des mesures.

La valeur de cette température T_{13} la plus élevée est celle de la silice, voisine de $1\,250^\circ$, ce qui peut s'expliquer par sa structure hautement coordonnée, s'étendant dans quatre directions de l'espace, et par la force de la liaison Si-O.

Dans les verres à base de silice, les valeurs de T_{13} sont fortement abaissées : 575° pour le borosilicate, 495° pour le crown et 460° pour le flint en raison de l'affaiblissement de l'architecture structurale et de la diminution des forces de liaison provoquée par la présence dans ces verres d'oxydes modificateurs à énergie de liaison faible.

Ces deux paramètres structuraux sont encore un peu plus faibles dans le verre de phosphate et la température T_{13} est de 400° .

Le cas de l'anhydride borique est particulier, car la force de la liaison B-O est très élevée et l'on a pensé que la température T_{13} excessivement basse, 250° , ne pouvait s'expliquer que si la configuration n'était pas entièrement continue et s'il y avait formation d'unités structurales maintenues par des liaisons moléculaires faibles.

Les verres de sulfure et de sélénure d'arsenic doivent avoir des structures de nature moléculaire et l'intensité du champ de force est plus faible que pour les verres d'oxydes ; ceci se traduit par des températures T_{13} peu élevées, 120° pour le sulfure et 70° pour le sélénure.

Enfin c'est une substance essentiellement moléculaire, le glycérol, ayant une force de liaison intermoléculaire faible, qui a la température T_{13} la plus basse des substances que nous ayons étudiées, -90° C.

2. A partir des mesures de viscosité, on peut déduire que la variation de cette propriété avec la *température* T semble garder la même allure pour tous les verres. La courbe générale d'évolution de la viscosité présente une région où cette évolution est très rapide qui correspond aux températures du domaine de transformation. L'étude d'une autre constante physique confirme ce résultat.

La détermination de la variation de la viscosité en fonction de la température

conduit à l'étude de l'énergie d'activation du processus d'écoulement. L'évolution de cette énergie avec la température présente l'aspect suivant : elle croît d'abord rapidement jusqu'au domaine de transformation où elle présente un maximum puis décroît plus lentement vers les basses températures. Pour les cinq verres étudiés, l'énergie d'activation maximum est d'autant plus grande que la température du domaine de transformation est plus élevée. On peut relier ce fait à l'influence des paramètres structuraux sur la viscosité.

Enfin il semble qu'il y ait, sauf pour l'anhydride borique, une relation approximative entre la pente de la courbe $\log \eta$ - T et le domaine de température où se situe cette courbe.

3. L'influence du *temps* sur la viscosité permet de connaître la stabilisation des verres autrement que par des mesures d'indice de réfraction ou de densité. Les deux facteurs qui interviennent sont les mêmes :

a) la température ; les durées de stabilisation augmentent de plus en plus vers les basses températures, c'est-à-dire vers les viscosités élevées, suivant une fonction du type exponentiel ; au fur et à mesure que les viscosités sont plus grandes, le réarrangement structural est plus difficile et demandera un temps plus long :

b) l'état du verre ; la viscosité atteint sa valeur limite à la température de l'essai soit en augmentant, soit en diminuant, suivant que la structure de verre correspond à une température supérieure ou inférieure à celle de l'expérience.

Nous avons pu voir également que la loi de stabilisation s'appliquant le mieux était celle proposée par M^{me} Winter pour l'évolution de l'indice de réfraction avec le temps. Un verre expérimental comme l'anhydride borique suit parfaitement cette loi, mais il semble que si elle ne s'applique pas au début de l'évolution des verres d'optique, c'est en raison des traitements thermiques qu'ils ont reçus.

Les mesures de viscosité semblent tout à fait propices à la comparaison de la stabilisation des différents verres ; cette propriété étant la seule caractéristique possédant la même valeur quelle que soit la nature du verre considéré. Pour les verres étudiés, les durées de stabilisation se placent dans le même ordre que les températures du domaine de transformation (correspondant à la viscosité de 10^{13} Po). Les verres les plus longs à se stabiliser sont ceux pour lesquels la force des paramètres structuraux est la plus grande, c'est-à-dire ceux dont le domaine de transformation est situé aux températures élevées.

Malgré l'importance de l'évolution de la viscosité avec le temps, celle-ci semble reliée à la stabilisation de la densité. En effet, on peut poser que la vitesse de déformation d'une baguette de verre observée pendant les mesures est égale à la somme des vitesses de déformation dues respectivement à l'écoulement visqueux et à la variation de densité. Si l'on suppose que seule la valeur finale de la vitesse de déformation, qui est constante, est due à l'écoulement visqueux, la vitesse de déformation complémentaire provient alors de la stabilisation de la densité. Les valeurs que l'on trouve ainsi s'accordent bien avec celles mesurées directement par plusieurs auteurs.

Enfin la courbe d'énergie du processus d'écoulement présente dans le cas du verre stabilisé un maximum un peu plus élevé et situé à une température légèrement inférieure à celle du verre non stabilisé.

RÉFÉRENCES

- [1] G. TAMMANN, *Der Glaszustand*, Berlin, 1933.
- [2] I. PEYCHÈS, *Verres et Réfractaires*, t. 8, 1954, p. 181.
- [3] S. B. THOMAS & G. S. PARKS, *Jl phys. Chem.*, t. 35, 1931, p. 2091.
- [4] M^{me} A. WINTER, Changements de phase, éd. Soc. Chim. phys., Paris, 1952, p. 407.
- [5] E. PLUMAT, *Silicates industriels*, t. 21, 1956, p. 391 et 447.
- [6] M^{me} M. PROD'HOMME, *Verres et Réfractaires*, t. 10, 1956, p. 208.
- [7] Lord RAYLEIGH, *Nature*, t. 45, 1940, p. 29.
- [8] M. REINER, Deformation and flow, éd. Lewis, London, 1949.
- [9] K. H. SUN, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 30, 1947, p. 277.
- [10] S. ANDERSON, R. L. BOHON & D. D. KIMPTON, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 38, 1955, p. 370.
- [11] M^{me} A. WINTER, *Verres et Réfractaires*, t. 2, 1948, p. 211.
- [12] G. S. PARKS & M. E. SPAGHT, *Physics*, t. 6, 1935, p. 69.
- [13] K. ARNDT, *Zeits. Elektrochem.*, t. 34, 1907, p. 578.
- [14] A. DIETZEL & R. BRUCKNER, *Glastechn. Ber.*, t. 28, 1955, p. 455.
- [15] L. PROD'HOMME, Thèse, *Rev. Opt.*, t. 36, 1957, p. 309, 391 et 612.
- [16] TAMMAN & HESSE, LEY & KIRCHNER, Handbook of Chem. and Phys., Chem. Rubber Publishing, Cleveland, 1953-1954, 35^e édition, p. 1997.
- [17] M^{me} M. CHEVALIER, *C. r. Ac. Sc.*, t. 236, 1953, p. 1650.
- [18] M^{me} A. WINTER, *Verres et Réfractaires*, t. 7, 1953, p. 217.
- [19] M. P. VOLAROVICH & A. A. LEONTEVIA, *Jl Soc. Glass. Techn.*, t. 20, 1936, p. 139.
- [20] J. POOLE, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 32, 1949, p. 215.
- [21] E. C. MARBOE & W. A. WEYL, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 39, 1955, p. 16.
- [22] J. R. VAN WAZER, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. 72, 1950, p. 644.
- [23] G. W. BRADY, *Jl chem. Physics*, t. 28, 1958, p. 48.
- [24] B. E. WARREN, H. KRUTTER & O. MONINGSTAR, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 19, 1936, p. 202.
- [25] B. E. WARREN & J. BISCOE, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 18, 1935, p. 49.
- [26] J. BISCOE & B. E. WARREN, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 21, 1938, p. 287.
- [27] K. FAJANS & S. W. BARBER, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 2761.
- [28] L. C. HOFFMAN, T. A. KUPINSKI, R. THAKUR & W. A. WEYL, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 36, 1952, p. 196.
- [29] B. E. WARREN, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 24, 1941, p. 256.
- [30] G. DEWULF, *Rev. Opt.*, t. 33, 1954, p. 513.
- [31] R. FRERICHs, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. 43, 1953, p. 1153.
- [32] J. C. SLATER, Introduction to chemical physics, éd. McGraw-Hill, New York, 1939.
- [33] E. PRESTON & E. SEDDON, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 21, 1937, p. 123.
- [34] E. SEDDON, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 23, 1939, p. 36.
- [35] Smithsonian Physical Tables, 9^e éd., 1956, p. 330.
- [36] J. E. STANWORTH, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 32, 1948, p. 20.
- [37] J. FRENKEL, Kinetic theory of liquids, Clarendon Press, Oxford, 1946.
- [38] H. EYRING, S. GLASSTONE & K. J. LAIDLER, Theory of rate processes, éd. McGraw-Hill, New York, 1941.
- [39] J. C. SLATER, Quantum theory of matter, éd. McGraw-Hill, New York, 1953.
- [40] H. R. LILLIE, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 16, 1933, p. 619.
- [41] A. E. DALE & J. E. STANWORTH, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 29, 1945, p. 414.
- [42] M. WATANABE & R. KOYAMA, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 41, 1957, p. 137.
- [43] M. WATANABE, T. CHIDA & K. TAKIYAMA, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 41, 1957, p. 295.
- [44] A. Q. TOOL, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 31, 1948, p. 177.
- [45] S. P. JDANOV, *Rap. Ac. Sc. URSS*, t. 92, 1953, p. 597.
- [46] M^{me} A. WINTER, Thèse, Paris, 1938.
- [47] H. A. McMASTER, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 28, 1945, p. 1.
- [48] P. W. COLLYER, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 30, 1947, p. 338.
- [49] B. DARAGAN, *Verres et Réfractaires*, t. 5, 1951, p. 135.
- [50] H. N. RITLAND, *Jl Amer. cer. Soc.*, t. 37, 1954, p. 370.
- [51] A. KLEMM & E. BERGER, *Glastechn. Ber.*, 1927-28, p. 405.
- [52] W. E. S. TURNER & F. WINKS, *Jl Soc. Glass Techn.*, t. 14, 1930, p. 84.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les défauts dans les cristaux minéraux

Vu et approuvé :

Paris, le 3 Mai 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÈRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

